

Universidad Nacional de Educación a Distancia.
Facultad de Ciencias.
Departamento de Física Fundamental.

TESIS DOCTORAL

**La teoría del granulado y su aplicación a sistemas
moleculares complejos.**

Carmen Hijón de Miguel.

Licenciada en Física por la Universidad Nacional de Educación a Distancia.

Madrid, Septiembre de 2009

Universidad Nacional de Educación a Distancia.
Facultad de Ciencias.
Departamento de Física Fundamental.

**La teoría del granulado y su aplicación a sistemas
moleculares complejos.**

Carmen Hijón de Miguel.

Licenciada en Física por la Universidad Nacional de Educación a Distancia.

*Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas
por la Universidad Nacional de Educación a Distancia.*

Dirigida por:

Prof. Pep Español Garrigós.
Universidad Nacional de Educación a Distancia.

Dr. Rafael Delgado Buscalioni.
Universidad Autónoma de Madrid.

Septiembre de 2009

A mis padres y a mi abuela Luisa.

(a mi abuela que no pudo dedicarse a la Ciencia)

The scientist finds his reward in what Henri Poincare calls the joy of comprehension,
and not in the possibilities of application to which any discovery may lead.

Albert Einstein

It is the supreme art of the teacher to awaken joy in creative expression and knowledge.

Albert Einstein

Agradecimientos.

Esta tesis es el resultado de cuatro años de trabajo y no habría sido posible sin la ayuda y el apoyo de mucha gente, a la que ahora quiero expresar mi agradecimiento.

A quien ha sido imprescindible para llevar a cabo este trabajo, Pep Español. Le agradezco su dedicación, paciencia y apoyo constantes a lo largo del camino recorrido para llegar hasta aquí, que no siempre ha sido fácil. Me siento afortunada de haber podido trabajar con él y de haber hecho míos una parte de su entusiasmo y conocimiento de la Física.

A Rafael Delgado, co-director de tesis, sin el que la última publicación no hubiera sido posible. A todos los profesores y personal del departamento de Física Fundamental de la UNED quisiera agradecerles su trato y el apoyo recibido durante estos cuatro años.

He de agradecer a la UNED el haberme concedido una Beca Predoctoral que he podido disfrutar durante cuatro años, y el haber podido realizar una estancia en el extranjero. A los proyectos de investigación Programa Propio de Investigación de la UNED y FIS2007-65869-C03-03 del MICINN por financiar parte de mi formación a través de la asistencia a congresos y talleres.

Quiero agradecer a Marisol Ripoll que me diera la oportunidad de realizar una estancia en el Forschungszentrum Jülich. Su generosidad durante el tiempo que pasé allí, su dedicación y su apoyo en un momento en que no tenía muchas fuerzas hacen que su nombre deba aparecer en estas líneas.

Quiero agradecer a las personas que han hecho más llevadero el día a día en la UNED: a Miguel Ángel de la Casa (la tarea diaria era más llevadera cuando estabas en el despacho), a Pablo Domínguez (por herencias tales como el formato de esta tesis y por los cafés de la tarde, incluso cuando eran en la calle por la ley del tabaco), a Mar Serrano (con la que he tenido la oportunidad de trabajar durante parte de estos cuatro años, por ayudarme en

un sinfín de ocasiones), a Adolfo, Pedro, Rubén, Roberto y José Joaquín. A todos gracias por vuestra generosidad y estar siempre dispuestos a escuchar y a echar una mano.

He de decir que si no fuera por Miguel Marcos quizás yo no me hubiera dedicado a la investigación, sino que seguiría con la idea de dedicarme a la docencia en un instituto. Su ilusión el primer año que estuvo dedicado a la investigación hizo que yo me involucrara en esto, así que me gustaría darte las gracias por ello. Estos últimos cuatro años de mi vida han sido algo revueltos y en algunos momentos muy difíciles. Han sido muchos los amigos que me han ayudado, y sin ellos acabar esta tesis hubiera sido muy difícil: a Ruth, Nacho (por tantas cosas . . .), Arancha, y Pablo, porque siempre he podido contar con vosotros incondicionalmente. A Ayelen, María Prada, María Gafo, Dolores, . . . , por hacer más llevaderos los últimos meses, que han sido los más duros (en especial a Ayelen por pasar en agosto una parte de sus vacaciones en Munich).

Y por último me gustaría agradecer a mis padres y mi hermana el cariño, el apoyo, la paciencia y la comprensión. Sin vosotros no hubiera podido llegar hasta aquí.

Carmen Hijón de Miguel.

Madrid, 8 de septiembre de 2009.

Índice general

Agradecimientos.	IV
Índice General.	VII
Índice de Tablas.	X
Índice de Figuras.	XII
1. Introducción.	1
1.1. Los sistemas moleculares complejos	3
1.2. Los métodos tradicionales para describir el comportamiento de los sistemas moleculares complejos	4
1.2.1. Nivel microscópico: Mecánica Clásica	4
1.2.2. Nivel Macroscópico	6
1.3. Técnicas Mesoscópicas de simulación	6
1.3.1. Interacciones ligadas — Nivel de descripción de <i>blobs</i>	7
1.3.2. Interacciones no ligadas — Nivel de descripción de la hidrodinámica	10
1.4. Modelos híbridos	14
1.5. Objetivos y estructura de la tesis	16
2. Aspectos matemáticos de la teoría de granulado	19
2.1. Introducción	19
2.2. Proyector de Zwanzig	21
2.3. Proyector de Mori	26
2.4. Discusión	28

3. Descripción de grano grueso de una cadena atómica unidimensional.	31
3.1. Introducción	31
3.2. La aproximación Markoviana en la teoría de Mori	33
3.3. La cadena armónica unidimensional	37
3.4. La cadena anarmónica unidimensional	44
3.5. Discusión	52
4. El formalismo de Zwanzig en la práctica.	55
4.1. Introducción	55
4.2. La aproximación Markoviana estándar y sus limitaciones.	57
4.3. La hipótesis Markoviana como un proceso de paso al límite.	58
4.4. Discusión	62
5. Descripción de grano grueso de macromoléculas: polímeros estrella.	65
5.1. La visión de grano grueso de un sistema molecular complejo	65
5.2. Polímeros estrella	68
5.2.1. Dinámica Molecular	70
5.2.2. Dinámica restringida	72
5.2.3. Comparación entre dinámica molecular y dinámica restringida	77
5.2.4. Comparación entre las simulaciones de Dinámica Molecular y las simulaciones de DPD	78
5.3. Discusión	80
6. La cadena de átomos de Lennard-Jones vista bajo la teoría de Zwanzig	83
6.1. Introducción	83
6.2. La dinámica de las variables de grano grueso	84
6.3. Resultados de las simulaciones de dinámica restringida	86
6.4. Discusión	91
7. Conclusiones y líneas abiertas	93
A. Cómo obtener el operador de la dinámica restringida	97

B. Las fuerzas estocásticas en el modelo DPD	99
Bibliografía.	102

Índice de Tablas.

- 3.1. Resultados de las simulaciones para diferentes tamaños de *blobs*. El valor de α corresponde al valor que minimiza la función $f(\alpha) = \sum_{\mu\nu} ((X_\mu, X_\nu)^{-1} - \alpha A_{\mu\nu})^2$. 50

Índice de Figuras.

- 3.1. Proceso de granulación, denominado en inglés *coarse-graining*, mediante el cual los átomos de la cadena original se agrupan en *blobs* de un tamaño determinado. Cada uno de estos *blobs* es lo que denominamos partícula de grano grueso. . . . 32
- 3.2. Muestra, de izquierda a derecha, el comportamiento Markoviano de $\mathbf{A}(t)$, $-\dot{\mathbf{A}}(t)$ y $-\ddot{\mathbf{A}}(t)$. Se trata tan sólo de un esquema, puesto que lo que se representa como una función exponencial, en realidad, es una función matricial exponencial compleja. Se ha señalado el tiempo τ , que es límite superior de la integral en la expresión de Kirkwood (véase la Ec.(3.31)). 36
- 3.3. La imagen superior muestra el comportamiento de la autocorrelación de las fuerzas reales $C_{\mu\mu}(t)$ con $\mu = N/2n$, es decir, sobre la partícula de grano grueso que se encuentra en el centro de la cadena. En la imagen central se muestra la versión suavizada de la autocorrelación de las fuerzas, representada más arriba, en cuya estructura se aprecian dos picos correspondientes a las ondas de sonido. La imagen inferior muestra el comportamiento de la autocorrelación de los momentos para la misma partícula de grano grueso que las curvas anteriores. Se observa que el momento decae linealmente en lugar de hacerlo exponencialmente, lo cual es un reflejo de la no Markovianidad de la descripción de grano grueso de la cadena armónica. Los picos que se observan en la versión suavizada de la autocorrelación de las fuerzas son consecuencia de los picos que aparecen en la autocorrelación de momentos, de acuerdo con la relación (3.6) (véase la sección 3.2). 40

3.4.	La imagen superior muestra el comportamiento de la correlación de las fuerzas reales entre partículas vecinas $C_{\mu\mu\pm 1}(t)$ con $\mu = N/2n$. En la imagen central se muestra la versión suavizada de la correlación de las fuerzas, representada más arriba, en cuya estructura se aprecian tres picos correspondientes a la propagación de las ondas de sonido. La imagen inferior muestra el comportamiento de la correlación de los momentos para las mismas partículas de grano grueso que las curvas anteriores. Se observa aquí también que el momento decae linealmente en lugar de hacerlo exponencialmente. Los picos que se observan en la versión suavizada de la correlación de las fuerzas son consecuencia de los picos que aparecen en la correlación de momentos, de acuerdo con la relación (3.6) (véase la sección 3.2).	41
3.5.	Función de distribución de pares para el potencial de Lennard-Jones. El panel superior de la figura muestra los resultados para una temperatura del sistema igual a 6×10^{-6} ; mientras que el panel inferior muestra los resultados para una temperatura igual a 0,6 —en unidades reducidas—.	45
3.6.	Matriz de correlaciones. El panel superior muestra las correlaciones $C_{\mu\mu}(t)$ —trazo discontinuo— y $C_{\mu\mu\pm 1}(t)$ —trazo continuo—. El panel inferior muestra la correlación $C_{\mu\mu\pm 2}(t)$. El tamaño de las partículas es $n = 10$	46
3.7.	La imagen superior muestra las correlaciones $C_{\mu\mu}(t)$ —trazo discontinuo— y $C_{\mu\mu\pm 1}(t)$ —trazo continuo— para un tamaño de <i>blob</i> $n = 100$. La imagen inferior muestra $C_{\mu\mu}(t)$ para $n = 10$ —trazo continuo— y $n = 100$ —trazo discontinuo—.	47
3.8.	Función de autocorrelación de las fuerzas reales —línea continua— y su integral temporal, que muestra un claro valor del plateau, después del cual decae a cero a tiempos largos. El panel interior muestra el comportamiento de la autocorrelación de las fuerzas a tiempos cortos, que modelamos, según la Ec. (3.10), por una función delta de Dirac. La flecha señala la presencia de la contribución sónica, que corresponde a los términos no singulares que aparecen en la Ec. (3.10), y que evolucionan en la escala de las variables de grano grueso. El tamaño de <i>blob</i> es $n = 100$	49

3.9.	Comparación entre la predicción Markoviana —línea discontinua— y los resultados de simulación de Dinámica Molecular —línea continua— para la correlación de los momentos $\tilde{C}_{\mu\nu}(t)$ de partículas formadas por $n = 10$ átomos. El panel superior corresponde a la función de autocorrelación, mientras que el inferior corresponde a la correlación de los momentos de dos partículas de grano grueso consecutivas.	51
4.1.	Esquema del espacio de las fases. La evolución del microestado $\mathbf{Z}(t)$ tiene lugar en la subvariedad definida por $H(\mathbf{z}) = E$. La dinámica restringida produce una trayectoria que satisface exactamente $\mathbf{A}(\mathbf{z}) = \boldsymbol{\alpha}$. El efecto de restringir la dinámica $\mathbf{Z}(t)$ a la subvariedad definida por $\mathbf{A}(\mathbf{z}) = \boldsymbol{\alpha}$ es pequeño si la dinámica original realmente está cerca de esta subvariedad durante tiempos suficientemente largos.	63
5.1.	Procedimiento de grano grueso efectuado en el fundido de polímeros estrella. Cada polímero es sustituido por su centro de masas.	67
5.2.	(a) Muestra un polímero estrella del fundido en una conformación típica. Uno de los brazos del polímero, incluyendo el monómero central, se ha suavizado. El polímero esta formado por 12 brazos, que, a su vez, están constituidos por 6 monómeros cada uno. (b) Muestra un esquema del modelo que utilizamos para simular uno cualquiera de los polímeros: todos los monómeros interactúan a través de un potencial de Lennard-Jones puramente repulsivo, conocido como potencial WCA, de alcance $r_c = 2^{1/6}$, en unidades tales que $\epsilon = 1$, $m = 1$ y $\sigma = 2,415$. Los monómeros vecinos se unen a través de muelles de constante $k = 20\epsilon/\sigma^2$, lo que permite el movimiento alrededor de sus posiciones de equilibrio r_{ij}^{eq} , siendo estas posiciones: $r_{ij}^{eq} = 1,147\sigma$ si i y j no son el monómero central y $r_{0j}^{eq} = 1,615\sigma$ si $i(= 0)$ es el monómero central.	69

5.3.	La función de autocorrelación de la velocidad del centro de masas de una molécula y la función de autocorrelación de la fuerza sobre una molécula. Se observa que estas funciones tienen tiempos de correlación característicos bien separados, y por tanto, es de esperar que la descripción de grano grueso del sistema sea Markoviana.	71
5.4.	El módulo de la fuerza conservativa bajo la aproximación a pares, $\langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu} \rangle$, frente a la distancia $R_{\mu\nu}$ entre los centros de masas de dos moléculas. Las barras de error corresponden al error estándar del promedio sobre todos los pares.	73
5.5.	Los coeficientes de fricción γ_{\perp} y γ_{\parallel} —definidos en la Ec. (5.18)— obtenidos a partir de la simulación de las ecuaciones de la dinámica restringida. La línea continua corresponde a los siguientes ajustes: $\gamma_{\perp} = 44,67 - 4,68 R + 0,12 R^2$ para $R < 16,05$ y $\gamma_{\perp} = 0$ para $R > 16,05$, mientras que $\gamma_{\parallel} = 49,38 - 3,61 R + 0,11 R^2 - 3 \times 10^{-3} R^3 + 5 \times 10^{-5} R^4$ para $R < 26,84$ y $\gamma_{\parallel} = 0$ para $R > 26,84$	75
5.6.	La autocorrelación de la fuerza $\langle \delta \mathbf{F}_{\mu} \cdot \delta \mathbf{F}_{\mu}(t) \rangle$ comparada con la correlación de equilibrio $\langle \delta \mathbf{F}_{\mu} \cdot \delta \mathbf{F}_{\mu}(t) \rangle_{\text{eq}}$ —es decir, calculada con la Dinámica Molecular—. Además se muestran sus integrales temporales. La Dinámica Molecular no tiene un valor de plateau bien definido, mientras que la dinámica restringida permite definir inequívocamente un valor del coeficiente de fricción.	77
5.7.	Comparación entre la predicción Markoviana —DPD— y el resultado de simulación de Dinámica Molecular —MD— para la función de distribución radial de los centros de masas de las moléculas.	78
5.8.	La función de autocorrelación de la velocidad de los centros de masas de las moléculas calculada con Dinámica Molecular —MD—, con Dinámica de Partículas Disipativas —DPD—, y con Dinámica Molecular de Grano Grueso —CGMD—	79
6.1.	Módulo de la fuerza media que el cúmulo μ ejerce sobre el cúmulo $\mu + 1$, cuando estos se encuentran separados una distancia $R_{\mu\mu+1}$. También se muestra el promedio sobre todos los pares separados por una misma distancia —cuadrados rellenos de mayor tamaño—. El ajuste lineal se señala con la línea discontinua.	86

6.2.	Función de distribución de pares de los centros de masas de los cúmulos para una temperatura $T = 0,6$ en unidades reducidas —idénticas a las empleadas en el capítulo 3—	88
6.3.	Comparación entre $\langle \delta \mathbf{F}_\mu \cdot \delta \mathbf{F}_\mu(t) \rangle$ obtenida con la dinámica restringida —Zwanzig— y $C_{\mu\mu} = \langle \mathbf{F}_\mu \cdot \mathbf{F}_\mu(t) \rangle_{eq}$ obtenida con la dinámica hamiltoniana original —Mori—. La flecha señala el tiempo para el que ocurre el <i>bump sónico</i> . También se muestra la integral temporal de ambas correlaciones.	89
6.4.	Coefficiente de fricción obtenido a partir de la simulación de las ecuaciones de la dinámica restringida y calculado según la Ec. (6.10). La línea discontinua corresponde al ajuste $\gamma = 61,649 - 0,5149R_{\mu\nu}$ que se utiliza en la simulación de DPD.	90
6.5.	Función de autocorrelación de los momentos de los cúmulos normalizada calculada con DPD y con MD. El tamaño de <i>blob</i> es $n = 100$	91

Capítulo 1

Introducción.

El objetivo de esta tesis es el desarrollo de modelos de grano grueso para la simulación de sistemas moleculares complejos. Entendemos que un modelo de grano grueso es aquel que representa un sistema físico con menor número de grados de libertad que los que hay realmente en el sistema. Y por sistema molecular complejo entendemos aquel cuyos constituyentes son macromoléculas. Estas moléculas tienen la capacidad de auto-ensamblarse y auto-organizarse dando lugar a estructuras mayores. Tomemos por ejemplo el caso de los lípidos, se trata de macromoléculas que tienen la capacidad de organizarse espontáneamente en medio acuoso dando lugar a diferentes estructuras tales como micelas, membranas bicapa y liposomas. En campos interdisciplinarios como la Biofísica y la Materia Condensada Blanda los avances en la teoría, experimentación y modelado computacional van de la mano. En pocas palabras, las simulaciones por ordenador nos permiten hacer experimentos teóricos bajo aproximaciones perfectamente controladas, proporcionando así un puente entre la teoría y los experimentos. Pensemos, por ejemplo, en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades *a la carta*; el hecho de poder estimar estas propiedades antes de su procesado y caracterización experimental ahorra numerosos costes y mucho tiempo. Aunque aún queda mucho camino por recorrer, el progreso en la simulación de materiales, enfocada al diseño de los mismos, ha sido constante.

El reto que plantea la simulación de los sistemas moleculares complejos es el desarrollo de modelos capaces de describir los procesos relevantes que caracterizan a estos materiales, que ocurren en la escala de su microestructura, y que ejercen influencia en los procesos

que tienen lugar a nivel macroscópico. Por ejemplo, las distintas fases de comportamiento de lípidos y soluciones de surfactantes, entre las que se encuentran las fases de micela y lamela, dependen en gran medida de la naturaleza fisicoquímica de sus constituyentes. A través de un proceso de granulación es posible desarrollar algoritmos que permiten, de una manera jerárquica, estudiar las propiedades que resultan relevantes a una escala espacio temporal —o lo que es lo mismo, en un determinado nivel de descripción— y poder utilizarlas para llevar a cabo un estudio de propiedades a una escala superior —a un nivel de descripción superior—. Cada nivel de descripción se caracteriza por un conjunto de variables relevantes que especifican el estado del sistema en dicho nivel de descripción. Los niveles menos detallados —más burdos— tienen un número menor de variables relevantes, y capturan menos información que los niveles más detallados. Para cada nivel de descripción existe una ecuación dinámica para las variables relevantes. La evolución de estas variables relevantes —o gruesas— ocurre en cierta escala temporal característica del nivel de descripción. En general, se puede decir que a los niveles de descripción más gruesos les corresponden escalas temporales más lentas. Un nivel de descripción dado permite describir procesos dinámicos que ocurren a escalas temporales mayores que la escala característica del nivel de descripción, pero no permite estudiar fenómenos que ocurren en las escalas temporales más rápidas [1].

El desarrollo de métodos jerárquicos que permiten enlazar los diferentes niveles de descripción que gobiernan la dinámica de la materia blanda ha recibido recientemente mucha atención. Encontramos un gran número de publicaciones y libros en relación con sistemas biológicos y materia blanda que centran su atención en la granulación [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Se pretende en todos los casos encontrar un método general y sistemático que permita realizar la unión entre los diferentes niveles de descripción existentes. Cada uno de los niveles, por sí solo, se comprende en general con suficiente profundidad, pero la enorme diferencia de escalas de tiempo y longitud existente entre los diferentes escalones hace muy difícil dar este salto. A través del proceso de granulación se elimina progresivamente el efecto de las variables microscópicas. La información de las variables que no son relevantes en un determinado nivel de descripción se sustituye por ruido —en general se introduce un ruido gaussiano—. De ese modo, se eliminan las fluctuaciones rápidas innecesarias. Se

incorpora esa información de un modo promediado y así se puede acceder a un rango de escalas de tiempo y longitud mayor, manteniendo un cierto nivel de información correspondiente a los niveles inferiores.

En este capítulo se hace un breve repaso de los conceptos y trabajos previos relacionados con el tema de estudio de la tesis, para tener un marco dentro del cual poder evaluar correctamente cuales son los avances de nuestro trabajo.

1.1. Los sistemas moleculares complejos

No hay duda del interés que despiertan las macromoléculas en la Ciencia y la Técnica actuales, tanto por las numerosas aplicaciones farmacéuticas, médicas e industriales que tienen como desde un punto de vista fundamental. Desde el punto de vista de sus enlaces químicos las macromoléculas no son un campo aparte del resto de las moléculas más sencillas. La estructura macromolecular se construye a partir de enlaces covalentes. Lo que es propio de las macromoléculas y las distingue de las moléculas sencillas es su elevado tamaño molecular. Este gran tamaño les confiere unas propiedades peculiares que hacen necesario un estudio separado de estas especies químicas. Puede decirse que el carácter macromolecular se manifiesta a partir de pesos moleculares del orden de 10^4 . Los polímeros con aplicaciones técnicas, tales como materiales plásticos, pinturas, geles, etc., son de carácter macromolecular. Las moléculas biológicas que constituyen la base misma de los seres vivos, tales como proteínas, ácidos nucleicos, etc., son también macromoléculas.

A pesar de su enorme tamaño, las estructuras químicas de las macromoléculas no son muy complicadas. Su relativa simplicidad se debe a que están formadas por una estructura química sencilla que se repite muchas veces, de ahí el nombre polímeros¹.

Los grandes agregados de la materia no son necesariamente rígidos, sino que poseen un elevado número de grados de libertad internos. Esto hace que sus propiedades reológicas estén directamente influenciadas por la microestructura, lo que conlleva la coexistencia de un rango muy amplio de escalas tanto temporales como espaciales. Las escalas de tiempo asociadas a las vibraciones de los enlaces son aproximadamente 10^{-15} s, mientras

¹La palabra polímero deriva del Griego, *πολυμερής*, compuesto de varias partes.

que las transiciones conformacionales asociadas a cada uno de estos enlaces se producen generalmente en las escalas de tiempo de $10^{-11}s$. Sin embargo, por poner un ejemplo, el importante problema del plegado de proteínas puede requerir entre $10^{-6}s$ hasta $1000s$ dependiendo del tamaño de la proteína. La enorme distancia existente entre estas escalas de tiempo se debe a que las proteínas presentan una jerarquía de ordenamiento espacial —estructura primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria— en diferentes escalas interdependientes, relacionada con su función biológica. Las proteínas forman complejos proteínicos que actúan como máquinas biológicas entre las que encontramos motores, muelles, rotores, bisagras e interruptores de tamaño diminuto [9].

1.2. Los métodos tradicionales para describir el comportamiento de los sistemas moleculares complejos

El estudio del comportamiento de los sistemas moleculares complejos se ha realizado tradicionalmente desde dos puntos de vista complementarios.

1.2.1. Nivel microscópico: Mecánica Clásica

En el nivel microscópico las variables relevantes son las coordenadas generalizadas y las cantidades de movimiento conjugadas de todos los átomos que componen las macromoléculas. Las interacciones entre los átomos se modelan a través de potenciales efectivos generalmente propuestos de manera fenomenológica, aunque en ocasiones éstos se extraen a partir de la Mecánica Cuántica. Existen dos técnicas básicas de simulación en este nivel de descripción: la Dinámica Molecular [10] y el Método de Monte Carlo [11].

Dinámica Molecular (Molecular Dynamics, MD)

En una simulación de Dinámica Molecular se resuelven numéricamente las ecuaciones de Newton. A través de las simulaciones de MD es posible estudiar no sólo las propiedades de equilibrio sino también las propiedades dinámicas y de transporte. Sin embargo, uno está limitado a estudiar sistemas con un tamaño alrededor de una decena de nanómetros

y a propiedades observables a una escala de tiempo de unas pocas centenas de nanosegundos.

Inicialmente la Dinámica Molecular se dedicó a estudiar la dinámica de fluidos simples a través de potenciales de tipo Lennard-Jones. Con el tiempo ha tratado de ir más allá estudiando sistemas más complejos con interacciones entre átomos más complicadas. Han transcurrido 32 años desde que se publicaron los resultados de la primera simulación de Dinámica Molecular de una macromolécula con interés biológico [12]. Usando la clásica Dinámica Molecular ha sido posible estudiar la formación de micelas [13, 14, 15], así como la bipartición de las mismas [16], para estructuras formadas por unos pocos centenares de surfactantes. Sin embargo, es necesario realizar simplificaciones en la descripción para poder acceder a propiedades que necesitan dimensiones y tiempos mayores. Por poner un ejemplo, para el polímero sintético más simple (polietileno), equilibrar correctamente un fundido a través de una simulación de Dinámica Molecular requeriría tiempos computacionales de varios meses e incluso años [17].

Método de Monte Carlo (MC)

El método de Monte Carlo consiste en la producción de un camino aleatorio a través del espacio de fases, lo que permite muestrear la colectividad de equilibrio del sistema. A través de este método, únicamente es posible estudiar propiedades de equilibrio o estáticas. Sin embargo, existen algoritmos muy eficientes para explorar el espacio de conformaciones de un sistema polimérico. Por lo tanto, estos algoritmos son un excelente punto de partida para el desarrollo de modelos de granulado. El modelo de *Bond Fluctuation* [18], que combina las ventajas de las simulaciones en malla y en el espacio continuo, permite realizar, por ejemplo, simulaciones de Monte Carlo de un fundido de polímeros estrella [19]. Otra alternativa para equilibrar un fundido polimérico en un nivel atómico detallado, es el uso de simulaciones de Monte Carlo eficientes [20] que involucran movimientos no físicos pero permiten la exploración eficiente del espacio de fases.

1.2.2. Nivel Macroscópico

En el nivel macroscópico las variables relevantes son los campos continuos de la mecánica de fluidos. Se resuelven las ecuaciones de conservación de la masa, momento y energía en un dominio macroscópico, que puede ir desde los milímetros hasta los metros. Sin embargo, estas ecuaciones de conservación no son suficientes para caracterizar la dinámica; es necesario suministrar una ecuación constitutiva.

El conjunto de ecuaciones de conservación junto con la ecuación constitutiva constituyen un sistema de ecuaciones en derivadas parciales —o en ocasiones de tipo integrodiferencial— que pueden resolverse mediante un método numérico. Entre estos métodos se encuentran el método de diferencias finitas, elementos finitos, volúmenes finitos y los métodos espectrales. Encontramos una revisión bibliográfica que abarca los últimos años sobre el método de elementos finitos aplicado al análisis y simulación de polímeros en las Refs. [21, 22].

El origen de las expresiones diferenciales e integrales para las ecuaciones constitutivas es esencialmente fenomenológico. Para el caso de sistemas moleculares complejos, el enfoque macroscópico está limitado por el desconocimiento que se tiene de las ecuaciones constitutivas propias de dicho sistema; el problema es la ausencia de información a nivel molecular. Además, la mayoría de estas técnicas no tienen en cuenta las fluctuaciones térmicas que son esenciales en la dinámica difusiva que ocurre en las escalas mesoscópicas.

1.3. Técnicas Mesoscópicas de simulación

En esta sección se resumen, brevemente, algunas de las técnicas Mesoscópicas de simulación más comunes, que se centran en el grano grueso, relatando los resultados obtenidos en el contexto de los sistemas biológicos y de materia blanda. Entendemos aquí por mesoscópico esa región de límites difusos donde no hay mucho detalle molecular pero todavía hay fluctuaciones térmicas.

Hay dos enfoques a la hora de desarrollar estas técnicas de simulación dependiendo del tipo de interacción presente en el sistema que se quiere modelar.

1.3.1. Interacciones ligadas — Nivel de descripción de *blobs*

Cuando los átomos que constituyen el sistema se encuentran enlazados se construyen supra partículas formadas por más de un átomo que se mueven de forma coherente con un grado de libertad. Estas partículas de grano grueso a menudo se denominan *blobs*. En este nivel de descripción encontramos diferentes modelos que se centran en derivar potenciales efectivos de interacción entre estas partículas de grano grueso o *blobs*. En general se suponen determinadas formas para estos potenciales y se parametrizan con objeto de obtener propiedades estructurales como la función de distribución radial. Todos estos métodos trabajan con la denominada Dinámica Molecular de grano grueso (CGMD). Como veremos después, este tipo de Dinámica Molecular sólo puede acceder a los aspectos estáticos de los sistemas. Entre estos modelos se encuentran Inverse Monte Carlo method, Force matching y MARTINI force field.

Inverse Monte Carlo method (IMC)

Realizando una simulación de Dinámica Molecular en el nivel microscópico podemos obtener la función de distribución radial a nivel mesoscópico, y este resultado puede utilizarse, posteriormente, para determinar los potenciales de interacción entre las partículas de grano grueso. Teóricamente, se puede demostrar, bajo condiciones débiles, que dos potenciales a pares que dan lugar a la misma función de distribución radial no pueden diferir en más de una constante. Esta constante por sí misma no es muy significativa y puede fijarse por la condición $V(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, donde r es la distancia entre partículas [23].

No pretendemos aquí realizar un estudio detallado del método desarrollado en las Refs. [24, 25], de manera que, por simplicidad, consideraremos un sistema monocomponente con interacciones a pares $V(r)$. El potencial de interacción $V(r)$ se aproxima como $V(r) = V_\alpha$, $(\alpha - 0,5)h < r < (\alpha + 0,5)h$, donde $\alpha = 0, 1, \dots$, y h es la anchura del bin. Se define S_α como el número de pares de partículas cuya distancia se encuentra dentro del bin α . El potencial de interacción en el Hamiltoniano del sistema puede escribirse entonces como un suma sobre los bins, $\sum_\alpha S_\alpha V_\alpha$. El valor medio de S_α es un estimador de la función de distribución radial en cada uno de los bins.

El algoritmo, primero, inicializa las interacciones efectivas —la elección más habitual es el potencial de fuerza medio, $V_\alpha^{(0)} = -k_B T \ln \rho(r_\alpha)$ —. A continuación, pasa a mejorar la aproximación: durante cada iteración se calculan las derivadas de $\langle S_\alpha \rangle$ respecto de V_β para cada par α, β , con ayuda de relaciones de la mecánica estadística [24, 25]. Estas permiten expresar los cambios en $\langle S_\alpha \rangle$ en términos de V_β hasta primer orden, $\Delta \langle S_\alpha \rangle = -\beta (\langle S_\alpha S_\beta \rangle - \langle S_\alpha \rangle \langle S_\beta \rangle) \Delta V_\beta$. Cuando $\Delta \langle S_\alpha \rangle$ es conocido puede invertirse esta ecuación para calcular las interacciones efectivas para la siguiente iteración. Este procedimiento se repite hasta alcanzar la convergencia deseada.

Este método se ha utilizado para estudiar el potencial efectivo entre los lípidos que constituyen la membranas lipídicas [26] y polímeros fundidos [27].

Force matching

Es posible también calcular las fuerzas sobre las partículas de grano grueso a partir de Dinámica Molecular minimizando la diferencia entre la fuerza microscópica y la fuerza de grano grueso. Esta es la base del procedimiento de ajuste de la fuerza [28, 29]. En el contexto de los sistemas biológicos, el método ha sido aplicado para construir modelos semiatomísticos para membranas de fosfolípidos con y sin colesterol [30, 31], para monosacáridos en disolución [32], para péptidos cortos en agua [33], e incluso para proteínas atómicas dentro de una membrana de grano grueso [34].

Este método se basa en el concepto de *modelo de grano grueso consistente* [35]. Una configuración atómica detallada \mathbf{r}^n puede describirse a través de una representación de grano grueso compuesta por $N < n$ partículas de grano grueso carentes de estructura interna, cada una de las cuales corresponde a uno o más átomos. Las coordenadas cartesianas R^N de cada una de las partículas de grano grueso se determinan como combinación lineal de las coordenadas cartesianas de los átomos que constituyen las citadas partículas, a través de los operadores lineales $M_{\mathbf{R}_l}(\mathbf{r}^n) = \sum_{i=1}^n c_{li} \mathbf{r}_i$, para $l = 1, \dots, N$. Por ejemplo, si elegimos como variables de grano grueso las variables de centro de masas de grupos de átomos se ve que estas variables son combinaciones lineales de las coordenadas cartesianas de dichos átomos. En el modelo de grano grueso, estas partículas interactúan de acuerdo con un potencial de grano grueso, $U(\mathbf{R}^N)$. La función de distribución canónica de las

coordenadas en el equilibrio para un volumen V y a una temperatura T , para el modelo de grano grueso es

$$P_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}^N) = \frac{1}{Z_N} \exp\{-\beta U(\mathbf{R}^N)\},$$

donde

$$Z_N = \int d\mathbf{R}^N \exp\{-\beta U(\mathbf{R}^N)\}$$

es la integral clásica de las configuraciones para el modelo de grano grueso [36]. Podemos construir un modelo de grano grueso consistente con el modelo detallado si la energía potencial de grano grueso puede determinarse —salvo constante multiplicativa— por el potencial atómico, $U(\mathbf{r}^n)$, y el conjunto de operadores lineales $M_{\mathbf{R}}^N(\mathbf{r}^n)$

$$\exp\{-\beta U(\mathbf{R}^N)\} = \frac{Z_N}{z_N} \int d\mathbf{r}^N \exp\{-\beta U(\mathbf{r}^N)\} \delta(\mathbf{R}^N - M_{\mathbf{R}}^N(\mathbf{r}^n)) \quad (1.1)$$

De esta ecuación se deduce que el potencial de interacción adecuado, $U(\mathbf{R}^N)$, para un modelo consistente no es un potencial convencional, sino que más bien se trata de una función energía libre de las configuraciones a muchos cuerpos, que incorpora efectos energéticos y entrópicos, y que depende del estado termodinámico del sistema [37, 35].

Cualquier magnitud que depende únicamente de las posiciones \mathbf{R}^N puede calcularse exactamente a través del modelo de grano grueso, esto es, el resultado es el mismo que el obtenido a partir del modelo detallado. En la Ref. [35] se estudian cuidadosamente las propiedades que deben satisfacer los operadores $M_{\mathbf{R}}^N(\mathbf{r}^n)$ para que se cumpla la Ec. (1.1). Cuando las variables de grano grueso son las variables de centro de masas de grupos de átomos la fuerza sobre una de las partículas de grano grueso para una configuración de grano grueso dada, \mathbf{R}^N , se escribe como

$$\mathbf{F}_l = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_l} U(\mathbf{R}^N) = \frac{1}{Z(\mathbf{R}^N)} \langle \mathbf{f}_l(\mathbf{r}^n) \delta(M_{\mathbf{R}}^N(\mathbf{r}^n) - \mathbf{R}^N) \rangle, \quad (1.2)$$

donde $Z(\mathbf{R}^N) = \langle \delta(M_{\mathbf{R}}^N(\mathbf{r}^n) - \mathbf{R}^N) \rangle$, $\mathbf{f}_l(\mathbf{r}^n)$ es la fuerza neta sobre los átomos que constituyen las partículas de grano grueso y $\langle \cdot \rangle$ indica un promedio canónico evaluado de acuerdo con la función de distribución de las coordenadas atómicas. El método desarrollado por Izvekov y Voth [28, 29] determina un campo de fuerzas optimizado que describe las interacciones entre las partículas de grano grueso a partir de la información suministrada por la fuerza microscópica: lo que se hace es realizar un ajuste por mínimos cuadrados para

obtener las fuerzas de grano grueso.

MARTINI force field

Aunque este modelo también se desarrolló para que mantuviera relación con los modelos atómicos [38, 39, 40], posee una filosofía diferente a los modelos anteriores. En lugar de centrarse en reproducir con precisión los detalles estructurales de un determinado sistema en un estado termodinámico particular, trata de capturar el comportamiento de un determinado sistema en un rango mayor de estados termodinámicos. En general, se supone una determinada forma para el potencial a pares de grano grueso, por ejemplo se considera un potencial del tipo Lennard-Jones. Los parámetros que caracterizan dicho potencial se fijan de manera que se reproduzcan correctamente distintas propiedades termodinámicas. En concreto, este modelo se desarrolló con objeto de estudiar membranas lipídicas y sistemas surfactantes, de manera que se intenta reproducir correctamente la energía libre del sistema alcano/agua, que se emplea como sistema de referencia.

El modelo MARTINI ha sido utilizado satisfactoriamente para estudiar las transiciones de fase de sistemas compuestos por lípidos: se ha encontrado que reproduce correctamente la transición de fase principal de una membrana lipídica [41].

1.3.2. Interacciones no ligadas — Nivel de descripción de la hidrodinámica

Cuando los átomos no están enlazados, sino que pueden ir muy lejos unos de otros, el sistema puede describirse en el nivel de grano grueso de la hidrodinámica. Encontramos diversos modelos dirigidos esencialmente a resolver la hidrodinámica de manera eficiente. Entre estos modelos se encuentran Multiparticle Collision Dynamics, Dissipative Particle Dynamics y Fluctuating Lattice Boltzmann Equation.

Multiparticle Collision Dynamics (MPC)

Esta técnica de simulación mesoscópica es una variante del método denominado Simulación Directa de Monte Carlo (DSMC) [42, 43], en la que las colisiones binarias se reemplazan por colisiones múltiples entre partículas dentro de un determinado volumen de colisión. Este método emplea una discretización temporal de la dinámica —con velocidades y po-

siciones que son variables continuas— y las colisiones locales entre múltiples partículas: el algoritmo de MPC consta de dos pasos, uno de propagación —denominado paso de *streaming*— y otro de colisión [44, 45]. En el paso de *streaming* las partículas de fluido se mueven balísticamente durante un periodo de tiempo h . En el paso de colisión, las partículas se reparten en las denominadas cajas de colisión —de modo que interactúan con todas las partículas que se encuentran en la misma caja de colisión— y sus velocidades relativas a la velocidad de centro de masas de la caja de colisión se rotan un ángulo α alrededor de un eje aleatorio. Por construcción, la masa, el momento y la energía son magnitudes que se conservan localmente, y se ha demostrado que este método satisface las ecuaciones de la hidrodinámica —ha sido posible derivar expresiones analíticas de los coeficientes de transporte correspondientes a un solvente MPC a partir de la Teoría Cinética, generalizando las colisiones puntuales a volúmenes finitos de colisión [46, 47, 48, 49]—.

Para implementar estructuras complejas, tales como polímeros o coloides, lo que se hace es definir un algoritmo híbrido donde el solvente se modela con MPC y las partículas de soluto se describen a través de la Dinámica Molecular estándar. Por ejemplo, en el caso de polímeros, en las Refs. [50, 51] encontramos N_m partículas puntuales de masa M que actúan como monómeros de la cadena polimérica, y que interactúan entre sí a través de un determinado potencial de tipo muelle. Las posiciones y velocidades de estos monómeros evolucionan según incrementos discretos del tiempo Δt . Este proceso se interrumpe cada $h/\Delta t$ —siendo h el denominado tiempo de colisión— para establecer la interacción con las partículas de fluido, que se lleva a cabo incluyendo los monómeros en el paso de colisión MPC —es el punto en que el soluto y el fluido intercambian momento—. Este modelo híbrido se ha empleado para estudiar la dinámica de cadenas poliméricas cortas en disolución [52, 51], así como para investigar las propiedades estructurales y dinámicas de polímeros estrella en un flujo de cizalla [53].

Dissipative Particle Dynamics (DPD)

Originalmente este método fue desarrollado de manera intuitiva para el estudio de fluidos complejos —en concreto para estudiar los fenómenos hidrodinámicos característicos de estos sistemas— [54]. En realidad el modelo DPD fue introducido como un intento de

liberar al método Lattice Gas Automata de los llamados *efectos de red* [55]. Posteriormente, el método fue modificado por Español y Warren [56, 57], con objeto de que éste fuera termodinámicamente consistente: la ecuación de Fokker-Planck correspondiente al modelo discreto original tiene como solución de equilibrio estacionaria la distribución de Gibbs si se satisface una relación del tipo fluctuación-disipación que relaciona la temperatura del sistema con la amplitud del ruido.

El fluido se modela por un conjunto de partículas, cada una de las cuales representa un conjunto de moléculas del fluido que se mueven coherentemente. La interacción entre estas partículas se describe a través de fuerzas conservativas, de fricción y estocásticas. Las fuerzas conservativas dan lugar a una presión efectiva. Por su parte, las fuerzas de fricción dependientes de la velocidad relativa entre partículas dan lugar a una viscosidad efectiva. Finalmente las fuerzas estocásticas describen las fluctuaciones térmicas que aparecen en escalas mesoscópicas. Todas estas fuerzas satisfacen la tercera ley de Newton, de manera que el sistema conserva el momento localmente, lo que conlleva que el comportamiento macroscópico de este modelo de partículas sea hidrodinámico [57] —en este mismo artículo se derivan expresiones para la presión y la viscosidad para un sistema gobernado por las ecuaciones de movimiento de la DPD—.

La DPD ha demostrado ser capaz de capturar los efectos termodinámicos e hidrodinámicos que ocurren en disoluciones y fundidos poliméricos [58, 59, 60, 61], lo que ha permitido estudiar situaciones físicas tales como el flujo de una suspensión de moléculas de ADN a través de microcanales [62, 63]. Así mismo, ha sido posible estudiar un gran número de sistemas de materia blanda diferentes, entre los que encontramos soluciones de surfactantes poliméricos [64], membranas bicapa [65], fluidos multicomponente [66] y vesículas [67, 68]. A pesar del éxito de la DPD en la simulación de diferentes sistemas moleculares complejos, la DPD presenta algunos problemas conceptuales:

- Se desconoce con precisión el rango de escalas espacio temporales que describen las partículas DPD.
- La contribución conservativa de la fuerza determina el comportamiento termodinámico global del sistema y da lugar a una ecuación de estado que depende

cuadráticamente de la densidad.

- Los coeficientes de transporte no se pueden relacionar de manera directa con los parámetros del modelo —en ausencia de fuerza conservativa ha sido posible relacionarlos a través de la Teoría Cinética [69], aunque los resultados para los coeficientes de transporte obtenidos mediante simulación DPD presentan desviaciones respecto a las predicciones teóricas—.

Estos problemas se solucionan con el modelo denominado Smoothed Dissipative Particle Dynamics (SDPD) [70] que se deriva con el formalismo GENERIC [71, 72]. En realidad este modelo de partículas fluidas no es más que la SPH (Smoothed Particle Hydrodynamics) [73, 74] con fluctuaciones térmicas, y revela que la DPD no es más que un modelo lagrangiano de mesopartículas fluidas que representa de manera peculiar a las ecuaciones de Navier-Stokes.

Fluctuating Lattice Boltzmann Equation (fluctuating LBE)

El modelo Lattice Boltzmann se desarrolló para evitar los inconvenientes de los modelos Lattice Gas Automata (LGA), como la falta de invarianza galileana, de isotropía y la pobre relación señal-ruido. En esencia es una discretización sistemática de la ecuación de Boltzmann que describe correctamente el comportamiento hidrodinámico a pequeños números de Mach. El modelo prescribe una reglas dinámicas de evolución para la función de distribución $n_i(\vec{r}, t)$, que representa la densidad de partículas en el nodo \vec{r} de la red, en un tiempo discreto t y con una velocidad discreta \vec{c}_i [75, 76]. Esta evolución es completamente determinista, de manera que para explicar el movimiento Browniano es necesario introducir fluctuaciones térmicas. En el nivel hidrodinámico esto significa añadir un término de ruido en el tensor de tensiones [77]. En las Ref. [78, 79, 80] Ladd introduce el primer modelo LB con fluctuaciones térmicas que constituye el punto de partida para las aplicaciones de LB a diferentes sistemas de materia blanda, tales como suspensiones coloidales [81] y soluciones poliméricas [82, 83]. En este modelo la contribución estocástica se impone sólo sobre el tensor de tensiones, de manera que la hidrodinámica fluctuante se reproduce correctamente. Sin embargo, la derivación de un modelo LB con fluctuaciones

consistente con la mecánica estadística y la hidrodinámica se ha hecho recientemente [84]. Este nuevo formalismo introduce una colectividad de funciones de distribución n_i en cada nodo de la red, de manera que el primer modelo desarrollado por Ladd constituye una única realización de esta colectividad. Surge así, de manera natural, una distribución de probabilidad $P(\{n_i\})$ para el conjunto de densidades n_i . La distribución de equilibrio en cada nodo se obtiene maximizando P sujeta a que las densidades de masa y momento han de ser magnitudes conservadas.

1.4. Modelos híbridos

Supongamos ahora que estamos interesados en el comportamiento a una determinada escala espacio temporal de un sistema para el que el modelo correspondiente a dicha escala se conoce parcialmente o es válido únicamente en una parte del dominio físico. Por ejemplo, en el nivel macroscópico ocurre que carecemos de ecuaciones constitutivas detalladas o bien que el modelo macroscópico no es válido debido a la presencia de defectos o singularidades localizadas. En este caso los modelos híbridos tratan de conseguir los datos necesarios para implementar el método numérico macroscópico seleccionado. En las regiones donde el modelo macroscópico no es válido o donde las ecuaciones constitutivas no se conocen, los datos macroscópicos se obtienen resolviendo localmente un modelo del sistema a una escala espacio temporal inferior. Acoplando modelos que trabajan en diferentes escalas espacio temporales se espera contar con las ventajas de las dos descripciones: la simplicidad y eficiencia de trabajar en las escalas mayores, y el detalle que proporcionan las escalas inferiores. Como ejemplos de este enfoque hablaremos de CONNFFESSIT y Heterogeneous Multiscale Methods.

CONNFFESSIT (Calculation of Non-Newtonian Flows: Finite Elements and Stochastic Simulation Technique) [85]

CONNFFESSIT es una técnica de simulación multiescala diseñada para el cálculo numérico de flujos complejos de fluidos complejos con especial aplicación a sistemas poliméricos, tales como fundidos y disoluciones poliméricas. Esta técnica combina los modelos mo-

leculares mesoscópicos de la Teoría Cinética y los cálculos de mecánica de fluidos en dominios macroscópicos de geometría compleja, sin necesidad de una expresión cerrada para la ecuación constitutiva: se plantean las ecuaciones de conservación en un dominio —discretizadas típicamente con el método de elementos finitos— y se distribuye, en el dominio, una colectividad de moléculas que representan un determinado polímero, según alguno de los modelos de la Teoría Cinética. El tensor de esfuerzos necesario para determinar la evolución temporal del fluido se obtiene de las configuraciones moleculares y se introduce en las ecuaciones de conservación. El problema de CONNFESSIT aparece cuando es necesario refinar la malla de elementos finitos, ya sea por razones de complejidad del dominio o porque se desea una precisión determinada en los resultados. En esos casos es necesario incrementar el número de partículas que se distribuyen en el fluido para obtener un valor fiable del tensor de esfuerzos.

Heterogeneous Multiscale Methods (HMM)

HMM es una estrategia para diseñar algoritmos multiescala [86, 87, 88]. Su efectividad radica en que permite usar al máximo el conocimiento que se tiene del problema particular que se quiere resolver a todas las escalas, y a la vez utilizar las características especiales que pueda tener, tales como que exista una clara separación de escalas espacio temporales entre determinados niveles de descripción. HMM también propone un enfoque unificado del análisis de errores para una amplia gama de problemas multiescala. Ahora bien, HMM es sólo el punto de partida, la aplicación de HMM a un problema particular puede ser una tarea nada trivial.

Tomemos un conjunto de variables, que denotamos colectivamente por u , que describen un sistema físico en un determinado nivel de descripción detallado, junto con la escala típica de dicho nivel de descripción, que puede escribirse de forma abstracta por la ecuación $f(u, b) = 0$, donde b es el conjunto de condiciones auxiliares, tales como las condiciones iniciales o de contorno del problema. El interés no radica en conocer los detalles de u sino más bien en conocer el estado del sistema a un nivel de descripción superior, que nombramos con la letra U . Dicho estado satisface cierta ecuación de la forma $F(U, D) = 0$, donde D representa la colección de datos necesarios para que el modelo sea completo. Se

definen los operadores de compresión Q y reconstrucción R como

$$Qu = U \quad , \quad RU = u$$

Estos operadores deben satisfacer la relación $QR = I$, donde I es el operador unidad. Por ejemplo, si el proceso en el nivel detallado se describe por medio de la Teoría Cinética y lo que nos interesa es describir el proceso en el nivel macroscópico de la mecánica de fluidos, entonces el operador de compresión transforma la función de distribución de una partícula en las magnitudes conservadas densidad de masa, densidad de momento y densidad de energía. El operador reconstrucción realiza la transformación inversa que en general no es única. El objetivo de HMM es calcular U utilizando la forma genérica de F y el modelo detallado. El método consta de dos pasos:

- Se selecciona el integrador del modelo en el nivel de descripción superior utilizando toda la información disponible sobre la forma de F .
- Se estiman los datos que faltan en el dominio D usando el modelo detallado: primero, en cada punto que falta información, se realiza una serie de simulaciones restringidas correspondientes al modelo detallado de manera que sean consistentes con el estado local $b = b(U)$. Y por último se utilizan los datos generados por esta dinámica detallada para obtener los datos necesarios en el nivel de descripción superior elegido.

1.5. Objetivos y estructura de la tesis

La teoría del granulado es en esencia la teoría de la Mecánica Estadística de No Equilibrio. Una de las maneras en que se fundamenta es a través de la metodología de Mori-Zwanzig de operadores de proyección. Esta técnica da una ecuación generalizada de Langevin que describe la evolución de no equilibrio de las variables relevantes en un determinado nivel mesoscópico. En principio, se podría usar esta ecuación en forma de *caja negra*, es decir, rellenando los distintos objetos que aparecen en ella a partir de la definición microscópica de las variables relevantes. Sin embargo, aunque formalmente exacta, la ecuación generalizada de Langevin es desafortunadamente difícil de utilizar como herramienta de cálculo

por dos razones fundamentales. La primera de ellas es que los diferentes objetos que aparecen en esta ecuación incorporan la denominada *dinámica proyectada*, que difiere de la dinámica real y que no puede ser calculada a través de simulaciones de Dinámica Molecular, y tampoco pueden darse expresiones explícitas para la misma. Y la segunda es que aun cuando la ecuación generalizada de Langevin fuera explícita, se trata de una ecuación diferencial estocástica con coeficientes estocásticos, cuya integración numérica es muy compleja. El procedimiento más habitual para sortear estos obstáculos consiste en suponer que la dinámica proyectada y la dinámica real son equivalentes, y que las variables relevantes son tales que evolucionan en una escala de tiempo mucho mayor que la correlación temporal que aparece en el núcleo de memoria. De esta forma la ecuación generalizada de Langevin se hace Markoviana y por tanto se convierte en una ecuación diferencial estocástica ordinaria. Sin embargo, no existe una justificación matemática clara para esta aproximación, y da lugar a problemas como el conocido *problema del plateau*, que requiere la introducción de otra aproximación ad hoc en la que se truncan los límites de integración en las integrales que dan los coeficientes de transporte [89, 90, 91]. Por esta razón, la ecuación generalizada de Langevin no es fácil de simular en la práctica. Este hecho es desafortunado considerando el creciente interés que existe en desarrollar modelos de grano grueso de sistemas moleculares complejos, en los que una macromolécula se describe con un número mucho menor de grados de libertad [3]. Los potenciales de grano grueso reproducen correctamente las propiedades de equilibrio y las propiedades estructurales de estos sistemas, puesto que se diseñan con ese objetivo. Sin embargo, las propiedades dinámicas, como la difusión, o más general, las correlaciones temporales, no se reproducen necesariamente a través de una simulación de Dinámica Molecular utilizando dichos potenciales de grano grueso. La razón principal por la que esto sucede es que un procedimiento de grano grueso elimina grados de libertad que deberían aparecer en la dinámica gruesa en forma de disipación y ruido térmico, ambos conectados a través del teorema de Fluctuación-Disipación. La construcción de los potenciales de grano grueso es sólo una parte de la historia del granulado —como se ha reconocido recientemente [31]—. Por lo tanto creemos que es necesario desarrollar un procedimiento operacional con garantías que permita transferir información de un nivel de descripción a otro nivel superior.

En el capítulo 2 se hace una revisión de la teoría de operadores de proyección: veremos cómo esta teoría permite obtener una ecuación generalizada de Langevin para las variables relevantes en un determinado nivel de descripción. A continuación, en el capítulo 3, se estudia el problema de la representación de grano grueso de un sistema unidimensional de osciladores a través de los centros de masas de *blobs* constituidos por varias moléculas; este estudio se lleva a cabo realizando la aproximación Markoviana estándar. En el capítulo 4 se presenta un procedimiento operacional que permite calcular explícitamente los diferentes objetos que aparecen en la ecuación generalizada de Langevin para las variables relevantes, obtenida a través del formalismo de Zwanzig, y que permite además definir exactamente el comportamiento Markoviano de las variables relevantes. Este procedimiento es, seguidamente, aplicado al granulado de un sistema molecular complejo en el capítulo 5. Finalmente, en el capítulo 6 se vuelve a estudiar la red molecular unidimensional, pero ahora se analiza con el procedimiento descrito en el capítulo 4.

La tesis se completa con unas conclusiones generales, donde también se exponen algunas perspectivas de trabajo futuro en el campo.

Capítulo 2

Aspectos matemáticos de la teoría de granulado

A fin de facilitar la lectura de los siguientes capítulos mostraremos aquí de manera concisa cómo la técnica de operadores de proyección extrae ecuaciones exactas que describen la evolución de no equilibrio de un conjunto de variables de grano grueso a partir de la dinámica microscópica. En concreto nos centraremos en las teorías de Zwanzig y Mori. Un repaso completo de la técnica de operadores de proyección aparece en el libro de Grabert [92].

2.1. Introducción

La primera pregunta que debemos formular a la hora de hacer un proceso de granulación en un sistema es qué variables seleccionar. Este es uno de los aspectos más importantes de la teoría del granulado. El conocimiento previo acerca del comportamiento del sistema, así como la intuición, son cruciales a la hora de seleccionar un conjunto adecuado de variables relevantes. En principio, deben ser variables medibles, aunque puede haber situaciones en las que deba incluirse otro tipo de variables, que tienen influencia sobre las variables medibles —en general, veremos que la elección se confirma con posterioridad—. La técnica de operadores de proyección es una técnica estándar desarrollada para encontrar ecuaciones de movimiento cerradas para un conjunto dado de funciones del espacio de

las fases. De manera que a través de esta técnica es posible obtener ecuaciones exactas de evolución para un conjunto de variables de grano grueso a partir de la ecuación de Liouville. Estas ecuaciones de evolución para las variables mesoscópicas pueden expresarse en forma de ecuaciones de transporte [93] caracterizadas por un potencial termodinámico y una matriz de coeficientes de transporte. La parte irreversible de la ecuación de transporte está relacionada con las correlaciones de los flujos moleculares a través de una fórmula de Green-Kubo [93],[94], mientras que la parte reversible tiene una estructura de corchete de Poisson. La técnica de operadores de proyección se desarrolló a través del trabajo de numerosos autores [95, 96, 97, 98, 99, 100].

A un estado mesoscópico de no-equilibrio, descrito por los valores medios de las variables de grano grueso, se asigna una densidad de probabilidad relevante $\bar{\rho}(t)$. Para obtener leyes macroscópicas manejables es fundamental que la densidad de probabilidad relevante sea una buena aproximación a la colectividad real $\rho(t)$ —solución de la ecuación de Liouville—, de manera que tanto las variables de grano grueso como la densidad de probabilidad relevante, asociada a sus valores medios, deben elegirse cuidadosamente, teniendo en cuenta los procesos físicos que queremos describir. La idea de Robertson [99] fue que la forma explícita de la colectividad relevante debía obtenerse maximizando el funcional de entropía,

$$S(t) = -k_B \int_{\Gamma} dz \bar{\rho}(t) \ln \bar{\rho}(t), \quad (2.1)$$

sujeto a la condición de dar correctamente los promedios de las variables de grano grueso. La colectividad relevante canónica tiene la forma genérica

$$\bar{\rho}(t) = \frac{1}{Z(t)} \exp\{-\beta (H - \mu_{\sigma}(t)A_{\sigma})\}, \quad (2.2)$$

donde A_{μ} representa el conjunto de variables de grano grueso, $Z(t)$ es la normalización, y donde la suma está implícita en el índice repetido. La colectividad relevante (2.2) se obtiene maximizando el funcional de entropía (2.1) sujeto a que $\bar{\rho}(t)$ reproduzca correctamente los valores medios de la energía y de las variables de grano grueso. Los valores de los parámetros $\mu_{\sigma}(t)$ se determinan imponiendo que los promedios calculados con la densidad de probabilidad relevante sean iguales a los calculados con la densidad de probabilidad

real,

$$\text{tr} [A_\nu \bar{\rho}(t)] = \text{tr} [A_\nu \rho(t)] = a_\nu(t), \quad (2.3)$$

donde $a_\nu(t)$ son los valores medios de las variables de grano grueso y

$$\text{tr} [\dots] = \int_{\Gamma} dz \dots, \quad (2.4)$$

es decir, indicamos la integral sobre el espacio de las fases con la traza. En concreto, la relación entre los valores de los parámetros $\mu_\sigma(t)$ y los valores de los promedios $a_\sigma(t)$ es

$$a_\sigma(t) = k_B T \frac{\partial \ln Z(t)}{\partial \mu_\sigma(t)}. \quad (2.5)$$

Ahora ya se puede construir el operador de proyección, de acuerdo al conjunto de variables de grano grueso seleccionado y a la definición de la densidad de probabilidad relevante

$$P(t)F \equiv \text{tr} [\bar{\rho}(t)F] + (A_\mu - a_\mu(t)) \text{tr} \left[\frac{\partial \bar{\rho}(t)}{\partial a_\mu(t)} F \right], \quad (2.6)$$

donde F es una función cualquiera del espacio de las fases. A través del operador de proyección es posible descomponer el operador de evolución temporal $\exp\{Lt\}$. Esta descomposición es la que nos va a permitir derivar las ecuaciones de movimiento para las variables de grano grueso. No vamos a revisar aquí cómo se derivan estas ecuaciones, sino que se revisará en los casos particulares de las teorías de Zwanzig [97] y Mori [96]. La teoría de Mori se obtiene al particularizar la densidad de probabilidad relevante (2.2) y el operador de proyección (2.6) a estados próximos al equilibrio. La teoría de Zwanzig se obtiene al seleccionar como conjunto de variables relevantes las funciones de fase $\Psi_\alpha = \delta(A - \alpha)$ con índice continuo α . El promedio de estas funciones con respecto a la solución $\rho(t)$ de la ecuación de Liouville es por definición la densidad de probabilidad de que las variables A_μ tomen valores α . La densidad de probabilidad relevante se obtiene al maximizar la entropía sujeta a dar los valores correctos de Ψ_α y la energía.

2.2. Proyector de Zwanzig

En esta sección revisamos la teoría de Zwanzig trabajando directamente con la ecuación de movimiento de las variables relevantes, en lugar de hacerlo con la ecuación para la función densidad de probabilidad de dichas variables [92, 101, 102]. Esto equivale a trabajar

con la ecuación estocástica en lugar de con la ecuación de Fokker-Planck equivalente.

Nos centraremos en sistemas cuyo estado microscópico está caracterizado por las posiciones y momentos instantáneos de los N átomos que constituyen el sistema, $\{\mathbf{q}_i(t), \mathbf{p}_i(t)\}$ con $i = 1, \dots, N$, denotadas colectivamente por $\mathbf{Z}(t) = (Z_1(t), \dots, Z_{6N}(t))$, que es un vector de $6N$ componentes. En términos de $\mathbf{Z}(t)$, la dinámica Hamiltoniana del sistema se escribe

$$\frac{d\mathbf{Z}(t)}{dt} = J \frac{\partial H(\mathbf{Z}(t))}{\partial \mathbf{z}} \quad \mathbf{Z}(0) = \mathbf{z}, \quad (2.7)$$

donde \mathbf{z} denota la condición inicial, H es el Hamiltoniano y J es la matriz simpléctica,

$$J = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & \mathbf{0} \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Supongamos que no estamos interesados en la evolución de $\mathbf{Z}(t)$ *per se*, sino en la evolución de $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t))$, donde $\mathbf{A}(\mathbf{z}) = (A_1(\mathbf{z}), \dots, A_M(\mathbf{z}))$ es un determinado observable, esto es, cualquier conjunto de M funciones definidas en el espacio de fases. Para ser más específicos, nuestro interés reside en calcular las propiedades estadísticas de $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t))$ para $t \geq 0$, para un conjunto de condiciones iniciales $\mathbf{Z}(0) = \mathbf{z}$, que satisfacen $\mathbf{A}(\mathbf{z}) = \boldsymbol{\alpha}$ para un valor fijo de $\boldsymbol{\alpha}$, y con \mathbf{z} distribuido de acuerdo a una densidad de equilibrio $\rho^{\text{eq}}(\mathbf{z})$, sujeta a la condición $\mathbf{A}(\mathbf{z}) = \boldsymbol{\alpha}$. La propuesta de Zwanzig es un método para escribir una ecuación integrodiferencial con coeficientes estocásticos, cuyas soluciones para diferentes realizaciones generan el conjunto $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t))$ deseado.

Para ver cómo se deriva esta ecuación, primero haremos explícita la dependencia de $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t))$ de la condición inicial \mathbf{z} con la notación $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t)) \equiv \mathbf{a}(t, \mathbf{z})$. Esta función puede expresarse formalmente como

$$\mathbf{a}(t, \mathbf{z}) = \exp\{tL\} \mathbf{A}(\mathbf{z}), \quad (2.9)$$

donde el operador exponencial se define a través de su expansión en serie de Taylor y L es el operador de Liouville

$$L = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{z}} J \frac{\partial}{\partial \mathbf{z}}. \quad (2.10)$$

La Ec. (2.9) muestra que $\mathbf{a}(t, \mathbf{z})$ verifica la siguiente ecuación

$$\partial_t \mathbf{a}(t, \mathbf{z}) = L \mathbf{a}(t, \mathbf{z}) \quad \mathbf{a}(0, \mathbf{z}) = \mathbf{A}(\mathbf{z}). \quad (2.11)$$

A continuación introducimos el proyector de Zwanzig P_α , cuya acción sobre una función cualquiera del espacio de fases $F(\mathbf{z})$ proporciona el valor esperado de equilibrio de $F(\mathbf{z})$ condicionado a $\mathbf{A}(\mathbf{z}) = \alpha$ fijo,

$$P_\alpha F = \frac{1}{\Omega(\alpha)} \int F(\mathbf{z}) \rho^{\text{eq}}(\mathbf{z}) \delta(\mathbf{A}(\mathbf{z}) - \alpha) d\mathbf{z}, \quad (2.12)$$

donde $\rho^{\text{eq}}(\mathbf{z})$ es la densidad de probabilidad de equilibrio y

$$\Omega(\alpha) = \int \rho^{\text{eq}}(\mathbf{z}) \delta(\mathbf{A}(\mathbf{z}) - \alpha) d\mathbf{z}. \quad (2.13)$$

$\Omega(\alpha)$ es la distribución de equilibrio de $\mathbf{A}(\mathbf{z})$, que podemos interpretar como una medida de la región del espacio de fases que es compatible con cierto estado mesoscópico $\mathbf{A}(\mathbf{z}) = \alpha$. Si introducimos el proyector $Q_\alpha = 1 - P_\alpha$ la Ec. (2.11) se escribe

$$\partial_t \mathbf{a}(t, \mathbf{z}) = \exp\{tL\} P_{\mathbf{A}(\mathbf{z})} L \mathbf{A} + \exp\{tL\} Q_{\mathbf{A}(\mathbf{z})} L \mathbf{A}. \quad (2.14)$$

Podemos usar ahora la identidad de Duhamel-Dyson,

$$\exp\{tL\} = \exp\{tQ_{\mathbf{A}(\mathbf{z})}L\} + \int_0^t ds \exp\{(t-s)L\} P_{\mathbf{A}(\mathbf{z})} L \exp\{sQ_{\mathbf{A}(\mathbf{z})}L\}. \quad (2.15)$$

Esta identidad puede demostrarse comprobando que los dos miembros tienen igual derivada e igual valor en el tiempo $t = 0$. El segundo término en el lado derecho de la Ec. (2.14) se escribe

$$\partial_t \mathbf{a}(t, \mathbf{z}) = \exp\{tL\} P_{\mathbf{A}(\mathbf{z})} L \mathbf{A} + \int_0^t ds \exp\{(t-s)L\} P_{\mathbf{A}(\mathbf{z})} L \tilde{\mathbf{R}}(s, \cdot) + \tilde{\mathbf{R}}(t, \mathbf{z}), \quad (2.16)$$

donde se ha definido

$$\tilde{\mathbf{R}}(t, \mathbf{z}) = \exp\{tQ_{\mathbf{A}(\mathbf{z})}L\} Q_{\mathbf{A}(\mathbf{z})} L \mathbf{A} = Q_{\mathbf{A}(\mathbf{z})} \exp\{tQ_{\mathbf{A}(\mathbf{z})}L\} L \mathbf{A}, \quad (2.17)$$

y se emplea un punto en lugar de una \mathbf{z} como segundo argumento de $\tilde{\mathbf{R}}$ en $P_{\mathbf{A}(\mathbf{z})} L \tilde{\mathbf{R}}(s, \cdot)$ para recalcar que este término depende de \mathbf{z} únicamente a través de $\mathbf{A}(\mathbf{z})$ —lo mismo es válido para $P_{\mathbf{A}(\mathbf{z})} L \mathbf{A}$ pero no para $\tilde{\mathbf{R}}(t, \mathbf{z})$, que es una función genérica de \mathbf{z} —. El segundo

término en la Ec. (2.16) puede simplificarse por medio de la siguiente identidad

$$\begin{aligned}
& P_{\boldsymbol{\alpha}} L \tilde{R}_{\mu}(s, \cdot) \\
&= \frac{1}{\Omega(\boldsymbol{\alpha})} \int dz \rho^{\text{eq}}(z) \delta(\mathbf{A}(z) - \boldsymbol{\alpha}) L \exp\{s Q_{\mathbf{A}(z)} L\} Q_{\mathbf{A}(z)} L A_{\mu} \\
&= -\frac{1}{\Omega(\boldsymbol{\alpha})} \int dz \rho^{\text{eq}}(z) [\exp\{s Q_{\mathbf{A}(z)} L\} Q_{\mathbf{A}(z)} L A_{\mu}] L \delta(\mathbf{A}(z) - \boldsymbol{\alpha}) \\
&= \frac{1}{\Omega(\boldsymbol{\alpha})} \int dz \rho^{\text{eq}}(z) [\exp\{s Q_{\mathbf{A}(z)} L\} Q_{\mathbf{A}(z)} L A_{\mu}] [L A_{\nu}(z)] \frac{\partial}{\partial \alpha_{\nu}} \delta(\mathbf{A}(z) - \boldsymbol{\alpha}) \\
&= \frac{1}{\Omega(\boldsymbol{\alpha})} \frac{\partial}{\partial \alpha_{\nu}} \int dz \rho^{\text{eq}}(z) \delta(\mathbf{A}(z) - \boldsymbol{\alpha}) [\exp\{s Q_{\mathbf{A}(z)} L\} Q_{\mathbf{A}(z)} L A_{\mu}] [L A_{\nu}(z)] \\
&= \frac{1}{\Omega(\boldsymbol{\alpha})} \frac{\partial}{\partial \alpha_{\nu}} \left(\Omega(\boldsymbol{\alpha}) P_{\boldsymbol{\alpha}}([\exp\{s Q_{\mathbf{A}} L\} Q_{\mathbf{A}} L A_{\mu}] [L A_{\nu}]) \right) \\
&= M_{\mu\nu}(\boldsymbol{\alpha}, s) \frac{\partial S(\boldsymbol{\alpha})}{\partial \alpha_{\nu}} + k_B \frac{\partial M_{\mu\nu}(\boldsymbol{\alpha}, s)}{\partial \alpha_{\nu}}, \tag{2.18}
\end{aligned}$$

donde los índices $\mu, \nu = 1, \dots, M$ denotan las componentes de \mathbf{A} y $\boldsymbol{\alpha}$, y se utiliza la notación de Einstein sobre índices repetidos. Aquí, y en lo que sigue, los operadores que se encuentran dentro de los paréntesis $[\cdot]$ sólo actúan sobre los términos que se encuentran a su derecha. La función entropía se define como

$$S(\boldsymbol{\alpha}) = k_B \ln \Omega(\boldsymbol{\alpha}), \tag{2.19}$$

y las componentes de la matriz de memoria $M(\boldsymbol{\alpha}, t) = M^T(\boldsymbol{\alpha}, -t)$ se escriben como promedios restringidos

$$M_{\mu\nu}(\boldsymbol{\alpha}, t) = \frac{1}{k_B} P_{\boldsymbol{\alpha}}([L A_{\nu}] [\exp\{t Q_{\mathbf{A}} L\} Q_{\mathbf{A}} L A_{\mu}]) = \frac{1}{k_B} P_{\boldsymbol{\alpha}}(\tilde{R}_{\mu}(t, \cdot) \tilde{R}_{\nu}(0, \cdot)). \tag{2.20}$$

Introduciendo la Ec. (2.18) en Ec. (2.16), y usando la propiedad por la que cualquier función $f(\mathbf{A}(\mathbf{z}))$ cumple que $\exp\{Lt\}f(\mathbf{A}(\mathbf{z})) = f(\mathbf{a}(t, \mathbf{z}))$, en concreto

$$\exp\{tL\}P_{\mathbf{A}(\mathbf{z})}L\mathbf{A}(\mathbf{z}) = P_{\mathbf{a}(t, \mathbf{z})}L\mathbf{A}(\mathbf{z}),$$

$$\exp\{(t-s)L\}M(\mathbf{A}(\mathbf{z}), s)\frac{\partial S(\mathbf{A}(\mathbf{z}))}{\partial \boldsymbol{\alpha}} = M(\mathbf{a}(t-s, \mathbf{z}), s)\frac{\partial S(\mathbf{a}(t-s, \mathbf{z}))}{\partial \boldsymbol{\alpha}},$$

$$\exp\{(t-s)L\}k_B\frac{\partial M(\mathbf{A}(\mathbf{z}), s)}{\partial \boldsymbol{\alpha}} = k_B\frac{\partial M(\mathbf{a}(t-s, \mathbf{z}), s)}{\partial \boldsymbol{\alpha}},$$

se llega a la siguiente ecuación para $\mathbf{a}(t, \mathbf{z})$

$$\begin{aligned} \partial_t \mathbf{a}(t, \mathbf{z}) &= \mathbf{v}(\mathbf{a}(t, \mathbf{z})) + \int_0^t ds M(\mathbf{a}(t-s, \mathbf{z}), s)\frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{\alpha}}(\mathbf{a}(t-s, \mathbf{z})) \\ &+ k_B \int_0^t ds \frac{\partial M}{\partial \boldsymbol{\alpha}}(\mathbf{a}(t-s, \mathbf{z}), s) + \tilde{\mathbf{R}}(t, \mathbf{z}), \end{aligned} \quad (2.21)$$

donde $\mathbf{v}(\boldsymbol{\alpha})$ es un promedio restringido

$$\mathbf{v}(\boldsymbol{\alpha}) = P_{\boldsymbol{\alpha}}L\mathbf{A}. \quad (2.22)$$

La Ec. (2.21) es formalmente una nueva versión exacta de la Ec. (2.11). Puede que no quede claro de manera inmediata qué hemos ganado reescribiendo de este modo la Ec. (2.11), sin embargo, ha de recordarse que no estamos interesados en resolver esta ecuación para una condición inicial determinada $\mathbf{a}(0, \mathbf{z}) = \mathbf{A}(\mathbf{z})$, sino más bien para un conjunto de condiciones iniciales \mathbf{z} , que satisfacen $\mathbf{a}(0, \mathbf{z}) = \mathbf{A}(\mathbf{z}) = \boldsymbol{\alpha}(0)$ para un $\boldsymbol{\alpha}(0)$ fijo, y con \mathbf{z} distribuida de acuerdo a la densidad de equilibrio $\rho^{\text{eq}}(\mathbf{z})$ condicionada a $\mathbf{A}(\mathbf{z}) = \boldsymbol{\alpha}(0)$. En este caso, $\tilde{\mathbf{R}}(t, \mathbf{z})$, que es el único término en la Ec. (2.21) que no es función de $\mathbf{a}(s, \mathbf{z})$ para $0 \leq s \leq t$, puede interpretarse como un término de ruido cuyas propiedades estadísticas deben estar de acuerdo con (2.20). Con esto en mente, podemos introducir la notación abreviada $\mathbf{a}(t, \mathbf{z}) = \boldsymbol{\alpha}(t)$, y rescribir la Ec. (2.21) como una ecuación integrodiferencial con un término estocástico, que habitualmente se denomina ecuación generalizada de

Langevin (GLE):

$$\begin{aligned} \frac{d\boldsymbol{\alpha}(t)}{dt} &= \mathbf{v}(\boldsymbol{\alpha}(t)) + \int_0^t ds M(\boldsymbol{\alpha}(t-s), s) \frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{\alpha}}(\boldsymbol{\alpha}(t-s)) \\ &+ k_B \int_0^t ds \frac{\partial M}{\partial \boldsymbol{\alpha}}(\boldsymbol{\alpha}(t-s), s) + \mathbf{R}(t), \end{aligned} \quad (2.23)$$

donde $\mathbf{R}(t)$ se interpreta ahora como un proceso aleatorio de valor medio cero y cuyas propiedades estadísticas están especificadas por la Ec. (2.17), en la que \mathbf{z} es una variable aleatoria distribuida según la densidad de equilibrio $\rho^{\text{eq}}(\mathbf{z})$ condicionada a $\mathbf{A}(\mathbf{z}) = \boldsymbol{\alpha}(0)$. Resolviendo la Ec. (2.23) con la condición inicial $\boldsymbol{\alpha}(0)$ para diferentes realizaciones de $\mathbf{R}(t)$ es posible generar la estadística exacta de $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t))$ para $t \geq 0$ a lo largo de un conjunto de trayectorias compatibles con $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(0)) = \boldsymbol{\alpha}(0)$.

2.3. Proyector de Mori

La teoría de Mori es menos general que la teoría de Zwanzig. Ésta se puede entender como una linearización de la teoría de Zwanzig. A través de la teoría de Mori es posible únicamente estudiar sistemas cuyo estado se encuentre próximo al equilibrio y que presenten pequeñas fluctuaciones respecto a dicho estado de equilibrio.

Supongamos que el estado inicial de no-equilibrio de nuestro sistema está próximo al equilibrio, de tal manera que los parámetros $\mu_\sigma(t)$ sean pequeños para todo $t \geq 0$ y nos permitan desarrollar la densidad de probabilidad relevante en la Ec. (2.2) como sigue

$$\bar{\rho}(t) = \rho^{\text{eq}} [1 + \beta \mu_\sigma(t) A_\sigma]. \quad (2.24)$$

Asimismo el proyector (2.6) puede evaluarse para los promedios de equilibrio de las variables de grano grueso, \hat{a}_μ

$$\begin{aligned}
 PG &= \text{tr}[\rho^{eq}G] + (A_\mu - \hat{a}_\mu) \text{tr} \left[\frac{\partial \bar{\rho}(t)}{\partial \hat{a}_\mu} G \right] \\
 &= \text{tr}[\rho^{eq}G] + (A_\mu - \hat{a}_\mu) \text{tr} \left[\frac{\partial \mu_\sigma(t)}{\partial \hat{a}_\mu} \frac{\partial \bar{\rho}(t)}{\partial \mu_\sigma(t)} G \right] \\
 &= \text{tr}[\rho^{eq}G] + \frac{1}{\beta} \delta A_\mu (\delta A_\mu, \delta A_\sigma)^{-1} \text{tr} \left[\frac{\partial \bar{\rho}(t)}{\partial \mu_\sigma(t)} G \right] \\
 &= \text{tr}[\rho^{eq}G] + \delta A_\mu (\delta A_\mu, \delta A_\sigma)^{-1} (\delta A_\sigma, G)
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

donde $\delta A_\mu = A_\mu - \hat{a}_\mu$, G es una función arbitraria del espacio de fases y $(\delta A_\nu, G)$ es el producto escalar de Mori de δA_ν por G . En general, para dos funciones cualesquiera del espacio de fases, ϕ, φ , se define el producto escalar de Mori de ϕ por φ como sigue

$$(\phi, \varphi) = \text{tr} [\rho^{eq} \phi \varphi] = \int dz \rho^{eq}(z) \phi(z) \varphi(z), \tag{2.26}$$

donde $\rho^{eq}(z)$ es la colectividad canónica de equilibrio. Supongamos que las variables de grano grueso se escogen de tal manera que sus valores medios de equilibrio sean nulos, pues tal elección no conlleva la pérdida de generalidad. El operador de proyección (2.25) se escribe entonces

$$PG = A_\mu (A_\mu, A_\nu)^{-1} (A_\nu, G) + \text{tr} [\rho^{eq}G]. \tag{2.27}$$

Nótese que el operador P es idempotente, y respecto al producto escalar definido en (2.26) es simétrico, es decir, $(\phi, P\varphi) = (P\phi, \varphi)$; al contrario que el operador de Liouville, L , que es antisimétrico, esto es, $(\phi, L\varphi) = -(L\phi, \varphi)$. Aplicando la identidad de Duhamel-Dyson a $\dot{A}_\mu(t) = \exp\{Lt\} L A_\mu$ y usando la forma (2.27) del operador de proyección, se obtiene una ecuación exacta de evolución para $A_\mu(t)$

$$\dot{A}_\mu(t) = \Omega_{\mu\nu} A_\nu(t) - \int_0^t du K_{\mu\nu}(t-u) A_\nu(u) + \tilde{F}_\mu(t), \tag{2.28}$$

donde el término reversible, Ω , el núcleo de memoria, K , y la fuerza estocástica, F , son respectivamente

$$\begin{aligned}\Omega_{\mu\nu} &= (A_\nu, A_\sigma)^{-1}(A_\sigma, LA_\mu) \\ K_{\mu\nu}(t) &= (A_\nu, A_\sigma)^{-1}(\tilde{F}_\sigma(0), \tilde{F}_\mu(t)) \\ \tilde{F}_\mu(t) &= Q \exp\{LQt\}LA_\mu.\end{aligned}\tag{2.29}$$

El operador $Q = 1 - P$ es el proyector complementario del proyector (2.27). Nótese que la fuerza estocástica verifica las siguientes propiedades

$$\begin{aligned}\langle \tilde{F}_\mu(t) \rangle &= 0 \\ \langle \tilde{F}_\sigma(0) \tilde{F}_\mu(t) \rangle &= K_{\mu\nu}(t)(A_\nu, A_\sigma) \\ \langle A_\sigma \tilde{F}_\mu(t) \rangle &= 0,\end{aligned}\tag{2.30}$$

donde $\langle \dots \rangle$ designa un promedio de equilibrio.

2.4. Discusión

Los procesos microscópicos tienen propiedades formales simples: la dinámica es reversible y está completamente determinada por un Hamiltoniano y por una densidad de probabilidad inicial, a partir de la que se pueden, en principio, calcular todas las propiedades del sistema. Debido a la estructura común que poseen los procesos a nivel microscópico, las leyes de evolución mesoscópicas de los sistemas de no equilibrio poseen rasgos comunes, uno de los más destacados es el hecho de que las ecuaciones de evolución mesoscópicas pueden expresarse en forma de ecuaciones generalizadas de transporte. La teoría de operadores de proyección es una herramienta muy poderosa para la obtención de ecuaciones de movimiento formalmente cerradas en el nivel mesoscópico a partir de la dinámica microscópica del sistema.

En esta sección hemos revisado cómo se obtienen las ecuaciones de movimiento para un conjunto cualquiera de variables mesoscópicas a partir de los proyectores de Mori y Zwanzig. El operador de Zwanzig da lugar a ecuaciones de movimiento que se caracterizan por presentar un potencial termodinámico que es una función no lineal de las variables de

estado y por dar lugar a leyes de transporte que son no lineales. Por otra parte, el proyector de Mori da lugar a ecuaciones de movimiento lineales que predicen, por tanto, un decaimiento exponencial hacia el estado de equilibrio. La teoría de Mori puede entenderse como una aproximación de la teoría de Zwanzig cuando nos encontramos cerca del equilibrio y la distribución de probabilidad de las variables mesoscópicas es una función muy picada alrededor de los valores medios.

Nótese que las ecuaciones que hemos obtenido en este capítulo son exactas y tienen memoria, es decir, el estado presente del sistema depende de estados anteriores a través de una integral temporal. En los siguientes capítulos estudiaremos cuándo y cómo se puede eliminar la memoria de estas ecuaciones.

Capítulo 3

Descripción de grano grueso de una cadena atómica unidimensional.

En este capítulo abordamos la descripción de grano grueso de una cadena unidimensional de osciladores. Nuestra intención es formalizar la idea de granulado en el sistema más simple posible, y dilucidar sobre algunos aspectos controvertidos, tales como la validez de la aproximación Markoviana [103, 104, 105, 106].

3.1. Introducción

Una cadena armónica puede considerarse como el modelo más simple de cadena polimérica —los resortes describirían las fuerzas entrópicas que actúan en los segmentos sustituidos de la cadena polimérica—. Este modelo permite investigar la dinámica de la configuración de una cadena polimérica obviando las dificultades numéricas asociadas con las restricciones en las longitudes y ángulos de enlace existentes en los modelos más detallados. Las cadenas de esferas y muelles permiten capturar algunas de las características esenciales de las moléculas reales de polímero, como la orientación, la extensión y el espectro de relajación de los grados de libertad internos de las moléculas [107, 108, 109]. La idea de efectuar un procedimiento de grano grueso sobre este sistema, en una dimensión, fue originalmente planteada en la Ref. [103]. El proceso de granulación que se proponía en este trabajo consistía en agrupar los átomos de la cadena original en *blobs* de un tamaño determinado;

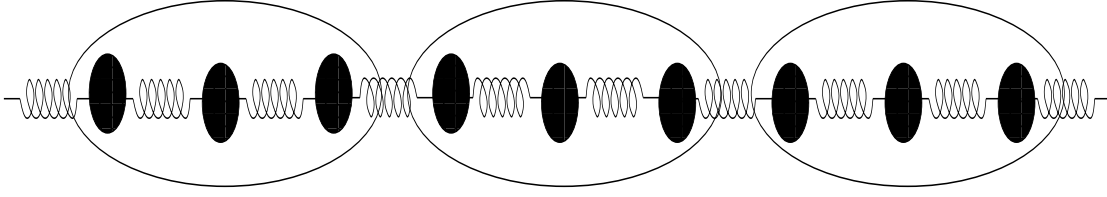


Figura 3.1: Proceso de granulación, denominado en inglés *coarse-graining*, mediante el cual los átomos de la cadena original se agrupan en *blobs* de un tamaño determinado. Cada uno de estos *blobs* es lo que denominamos partícula de grano grueso.

se obtenía así una cadena de un número de partículas mucho menor que el número de átomos inicial, tal y como se muestra en la Fig. 3.1. El estado del sistema, en el nivel de descripción mesoscópico, estaba caracterizado por la posición X_μ y el momento P_μ del centro de masas de cada una de las partículas de grano grueso, que se indican con la letra griega μ . A través de la teoría de Mori de operadores de proyección se obtenían las siguientes ecuaciones exactas de evolución para las variables de grano grueso

$$\begin{aligned}\dot{X}_\mu(t) &= \frac{1}{nm}P_\mu(t), \\ \dot{P}_\mu(t) &= -k_B T (X_\mu, X_\nu)^{-1} X_\nu(t) - \frac{1}{nmk_B T} \int_0^t du \tilde{C}_{\mu\nu}(t-u)P_\nu(u) + \tilde{F}_\mu(t).\end{aligned}\quad (3.1)$$

En las que vemos aparece una fuerza estocástica, $\tilde{F}_\mu(t) = Q \exp\{LQt\}LP_\mu$ —que denominamos también fuerza proyectada—, que da cuenta de los grados de libertad que han sido eliminados de la descripción. Un núcleo de memoria, $\tilde{C}(t)$, representado por la correlación de las fuerzas proyectadas, $\tilde{C}_{\mu\nu}(t) = \langle \tilde{F}_\nu \tilde{F}_\mu(t) \rangle$; y un término reversible, en el que aparece la inversa de la matriz (X_μ, X_ν) . Las ecuaciones dinámicas (3.1) son ecuaciones integrodiferenciales en las que la correlación de las fuerzas proyectadas encarna el núcleo de memoria. Bajo la aproximación Markoviana estas ecuaciones se transforman en ecuaciones diferenciales estocásticas que recuerdan a las ecuaciones que se obtienen en la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD). En concreto, en [103] se considera que la descripción del sistema en este nivel de descripción es Markoviana, y que el comportamiento del sistema puede modelarse a través de las ecuaciones de la Dinámica de Partículas Disipativas, cuando lo que interesa son fenómenos que ocurren a escala mesoscópica. Sin embargo, otros autores [104, 105, 110] sugieren que la aproximación Markoviana que se

hace en los modelos de partículas basados en las técnicas de granulación, tales como la DPD, no es apropiada en los sistemas en los que el sonido juega un papel importante. Esto es bastante alarmante, pues implicaría que la DPD —un modelo Markoviano— no puede aplicarse a la simulación de sólidos elásticos, y, quizás, incluso a fluidos. A fin de obtener cierta comprensión de esta desconcertante situación, hemos estudiado las propiedades de Markovianidad de dos sistemas atómicos unidimensionales, una cadena armónica y una cadena de átomos de Lennard-Jones, cuando las variables de grano grueso escogidas son las variables de centro de masas —posición y momento— de *blobs*.

3.2. La aproximación Markoviana en la teoría de Mori

En esta sección discutimos los efectos de Markovianidad en el marco general de la teoría de operadores de proyección de Mori, enfatizando dos aspectos:

1. Dado que se trata de una teoría lineal, el comportamiento Markoviano está estrictamente relacionado con una evolución exponencial —posiblemente compleja— de las variables de grano grueso.
2. La aproximación habitual de reemplazar las fuerzas proyectadas, $Q \exp\{LQt\}LA_\mu$, por las fuerzas reales generalizadas, $\exp\{Lt\}LA_\mu$, —donde A_μ representa el conjunto de variables de grano grueso— en las fórmulas de Green-Kubo está estrictamente justificada sólo cuando el comportamiento es Markoviano —es decir, el decaimiento de las variables relevantes es exponencial—, y la señal $\langle LA_\mu LA_\nu(t) \rangle$ posee una componente que decae rápidamente —en una escala típica de tiempo pequeña— más una componente que evoluciona lentamente —en la escala de tiempo mesoscópica—.

Mientras que el primero de estos puntos es bien conocido, el segundo, sin embargo, parece no ser lo suficientemente reconocido en la literatura y es de relevancia en la discusión que sigue. Veamos más en detalle estos puntos.

A través de la teoría de Mori de operadores de proyección, plasmada en las Ecs. (2.28), (2.29) y (2.30), se puede obtener la siguiente ecuación lineal exacta para la matriz de

correlaciones, $A_{\mu\nu}(t) = \langle A_\mu A_\nu(t) \rangle$, de las variables de grano grueso A_μ

$$\dot{\mathbf{A}}(t) = \boldsymbol{\Omega} \mathbf{A}(t) - \int_0^t \mathbf{K}(t-u) \mathbf{A}(u) du, \quad (3.2)$$

donde $\boldsymbol{\Omega} = \mathbf{A}^{-1}(0) \dot{\mathbf{A}}(0)$ y $\mathbf{K}(t) = \mathbf{A}^{-1}(0) \tilde{\mathbf{C}}(t)$, con $\tilde{\mathbf{C}}_{\mu\nu}(t) = \langle \tilde{\mathbf{F}}_\mu(0) \tilde{\mathbf{F}}_\nu(t) \rangle$. La fuerza proyectada $\tilde{\mathbf{F}}_\mu(t) = Q \exp\{LQ t\} L A_\mu$ satisface las propiedades (2.30). Si la escala temporal de decaimiento del núcleo de memoria es mucho menor que la escala típica de evolución de las variables de grano grueso, estamos autorizados a aproximar el núcleo de memoria por $\mathbf{K}(t) = \mathbf{k} \delta(t)$, donde la matriz de coeficientes de transporte, \mathbf{k} , se expresa en términos de una fórmula de Green-Kubo,

$$\mathbf{k} = \mathbf{A}^{-1}(0) \int_0^\infty \tilde{\mathbf{C}}(t) dt. \quad (3.3)$$

Si esta separación de escalas existe, entonces la ecuación integrodiferencial (3.2) se convierte en una ecuación diferencial ordinaria,

$$\dot{\mathbf{A}}(t) = (\boldsymbol{\Omega} - \mathbf{k}) \mathbf{A}(t) \quad t > \tau, \quad (3.4)$$

que predice un decaimiento exponencial de las correlaciones de las variables de grano grueso, $\mathbf{A}(t) = \exp\{(\boldsymbol{\Omega} - \mathbf{k})t\} \mathbf{A}(0)$, para tiempos mayores que un tiempo característico τ , que es grande comparado con la escala de tiempo del núcleo de memoria, y pequeño comparado con la escala de tiempo mesoscópica. El decaimiento exponencial es una característica esencial de la teoría lineal de Mori.

Si la dinámica es Markoviana, es decir, la matriz de correlaciones de las variables de grano grueso decae exponencialmente, y la matriz de correlaciones de las fuerzas reales generalizadas $C_{\mu\nu}(t) = \langle L A_\mu L A_\nu(t) \rangle$ presenta un rápido decaimiento inicial más términos que evolucionan en la escala mesoscópica, entonces es posible calcular el coeficiente de transporte \mathbf{k} a través de la expresión de Kirkwood [111]:

$$\mathbf{k} = \mathbf{A}^{-1}(0) \int_0^\tau \mathbf{C}(t) dt, \quad (3.5)$$

donde, al contrario que en la Ec. (3.3), aparecen las fuerzas reales generalizadas, $\mathbf{F}_\mu = L A_\mu$, y el límite superior de integración no se extiende hasta infinito, sino que está dado por un tiempo finito, τ , que es grande comparado con la escala de tiempo del núcleo de

memoria, y pequeño comparado con la escala de tiempo mesoscópica [92, 112]. Este lema puede probarse como sigue. La matriz de correlaciones de las fuerzas reales generalizadas, $\mathbf{C}(t)$, se define como

$$C_{\mu\nu} = \langle LA_\mu LA_\nu(t) \rangle = -\ddot{A}_{\mu\nu}(t), \quad (3.6)$$

y puede obtenerse a través de una simulación de Dinámica Molecular, al contrario que la matriz de correlaciones de las fuerzas proyectadas, $\tilde{\mathbf{C}}(t)$. Ambas matrices pueden relacionarse a través de la siguiente ecuación

$$\mathbf{C}(t) = \tilde{\mathbf{C}}(t) - \boldsymbol{\Omega}\dot{\mathbf{A}}(t) + \int_0^t \mathbf{K}(t-u)\dot{\mathbf{A}}(u) du, \quad (3.7)$$

que no es más que el resultado de derivar la Ec. (3.2). Nótese que $\mathbf{C}(t)$ y $\tilde{\mathbf{C}}(t)$ difieren en los dos últimos términos que aparecen en el lado derecho de la Ec. (3.7). Estos términos fueron despreciados erróneamente en la Ref. [106] (véase la Ref. [110]).

Supongamos que el rápido decaimiento inicial de la matriz $\mathbf{C}(t)$ puede modelarse a través de una función delta de Dirac. Obviamente, $\mathbf{C}(t)$ debe tener otra contribución por dos razones: primero, es necesario que se verifique

$$\int_0^\infty \mathbf{C}(t) dt = 0 \quad (3.8)$$

(véanse las Refs. [90, 89]), y segundo, la Ec. (3.6) implica que la escala de evolución de la matriz de correlaciones de las fuerzas reales generalizadas coincide con la escala de evolución de la matriz de correlaciones de las variables de grano grueso. Podemos modelar $\mathbf{C}(t)$ suponiendo que la matriz de correlaciones de las variables relevantes, $\mathbf{A}(t)$, tiene la siguiente estructura

$$\mathbf{A}(t) = \mathbf{a}(t)\theta(t) + \mathbf{a}(-t)\theta(-t) \quad (3.9)$$

donde $\mathbf{a}(t)$ es una función matricial con la propiedad $\dot{\mathbf{a}}(0) \neq 0$ y $\theta(t)$ es la función paso de Heaviside. Nótese que con esta modelización estamos suponiendo que $\mathbf{A}(t)$ tiene una cúspide en el origen. De la Ec. (3.6) la matriz de correlaciones de las fuerzas reales generalizadas se obtiene a partir de la segunda derivada de $\mathbf{A}(t)$,

$$\mathbf{C}(t) = -2\dot{\mathbf{a}}(0)\delta(t) - (\ddot{\mathbf{a}}(t)\theta(t) + \ddot{\mathbf{a}}(-t)\theta(-t)). \quad (3.10)$$

De manera que $\mathbf{C}(t)$ tiene dos contribuciones, una primera contribución que es singu-

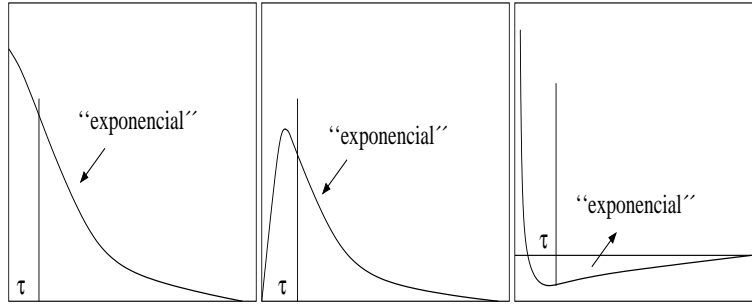


Figura 3.2: Muestra, de izquierda a derecha, el comportamiento Markoviano de $\mathbf{A}(t)$, $-\dot{\mathbf{A}}(t)$ y $-\ddot{\mathbf{A}}(t)$. Se trata tan sólo de un esquema, puesto que lo que se representa como una función exponencial, en realidad, es una función matricial exponencial compleja. Se ha señalado el tiempo τ , que es límite superior de la integral en la expresión de Kirkwood (véase la Ec.(3.31)).

lar en el origen, y una segunda contribución que evoluciona en la escala temporal de las variables de grano grueso. Esta claro que en realidad $\mathbf{A}(t)$ nunca tendrá una cúspide y, en consecuencia, $\mathbf{C}(t)$ nunca tendrá una función delta de Dirac; sino más bien $\mathbf{A}(t)$ tendrá una diminuta cúspide redondeada en el origen y, por consiguiente, $\mathbf{C}(t)$ presentará un decaimiento sumamente picado a tiempos cortos. Sin embargo, esta modelización singular sirve para nuestros propósitos. En la Fig. (3.2) se representa un esquema que muestra el comportamiento Markoviano de las magnitudes $\mathbf{A}(t)$, $-\dot{\mathbf{A}}(t)$ y $-\ddot{\mathbf{A}}(t)$. Hemos de recalcar que lo que se muestra en esta figura es sólo un esquema, puesto que $\mathbf{A}(t)$ y, en consecuencia, $-\dot{\mathbf{A}}(t)$ y $-\ddot{\mathbf{A}}(t)$ son funciones matriciales más complicadas que la función exponencial ordinaria $f(t) = f(0) \exp\{-bt\}$ representada en la figura.

Si $\mathbf{C}(t)$ posee una contribución dada por una función delta de Dirac, de la Ec. (3.7) se sigue que $\tilde{\mathbf{C}}(t)$ tiene la estructura siguiente

$$\tilde{\mathbf{C}}(t) = -2\dot{\mathbf{a}}(0)\delta(t) - \delta\tilde{\mathbf{C}}(t), \quad (3.11)$$

donde $\delta\tilde{\mathbf{C}}(t)$ es una contribución no singular a la correlación de las fuerzas proyectadas, que es de esperar evolucione en una escala temporal comparable a la escala temporal mesoscópica. La sustitución de la Ec. (3.11) en la Ec. (3.7) nos lleva a que la contribución $\delta\tilde{\mathbf{C}}(t)$ cumple la siguiente ecuación

$$\ddot{\mathbf{a}}(t) - (\boldsymbol{\Omega} - \mathbf{k})\dot{\mathbf{a}}(t) = \delta\tilde{\mathbf{C}}(t) + \mathbf{A}^{-1}(0) \int_0^t du \delta\tilde{\mathbf{C}}(t-u)\dot{\mathbf{a}}(u). \quad (3.12)$$

Nótese que si el comportamiento de las variables de grano grueso es Markoviano, entonces $\mathbf{a}(t)$ obedece la Ec. (3.4) y decae exponencialmente. Como consecuencia, la Ec. (3.12) predice que $\delta\tilde{\mathbf{C}}(t) = 0$.

Lo que acabamos de ver en las Ecs. (3.4), (3.11) y (3.12) nos permite afirmar que en el límite Markoviano $\tilde{\mathbf{C}}(t) = -2\dot{\mathbf{a}}(0)\delta(t)$. Cualquier contribución de memoria a la matriz de las fuerzas proyectadas es consecuentemente eliminada, aun cuando esta contribución este presente en la matriz de correlaciones de las fuerzas reales generalizadas, $\mathbf{C}(t)$. Aceptado que $\tilde{\mathbf{C}}(t) = -2\dot{\mathbf{a}}(0)\delta(t)$, la relación de Green-Kubo en la Ec. (3.3) puede calcularse a través de la Ec. (3.31).

Ahora ya estamos en disposición de discutir la validez de la aproximación Markoviana en el problema de una cadena unidimensional de átomos interactuantes.

3.3. La cadena armónica unidimensional

En esta sección consideramos el problema de una red de osciladores armónicos, estudiando la dinámica microscópica y mesoscópica de un conjunto de N átomos clásicos de masa m unidos mediante muelles de constante elástica k , en una dimensión. El nivel microscópico tiene como variables relevantes las desviaciones respecto a las posiciones de equilibrio de los átomos en la red y los momentos de todos los átomos. El Hamiltoniano del sistema es

$$H = \frac{\mathbf{p}\mathbf{p}^T}{2m} + \frac{k}{2}\mathbf{x}^T A\mathbf{x}. \quad (3.13)$$

El vector \mathbf{x} tiene como componente i -ésima la desviación respecto a la posición de equilibrio $\bar{x}_i = ia$ del átomo i -ésimo (a es la constante de red), y el vector \mathbf{p} tiene como componentes los momentos p_i de cada uno de los átomos de la red. Suponemos que el sistema está confinado entre dos paredes y que la interacción entre un átomo y la pared es de la misma naturaleza que las interacciones entre los átomos de la red, de tal manera que la matriz A en la Ec. (3.13) es la matriz de Rouse

$$A_{ij} = 2\delta_{ij} - (\delta_{i,j+1} + \delta_{i,j-1}). \quad (3.14)$$

La dinámica microscópica del sistema está dada por las ecuaciones de Hamilton

$$\begin{aligned}\dot{x}_i &= \frac{p_i}{m}, \\ \dot{p}_i &= -kA_{ij}x_j,\end{aligned}\tag{3.15}$$

y es resoluble analíticamente. Para nuestros propósitos, la dinámica microscópica está completamente especificada por la correlación de las variables microscópicas. Por ejemplo, a través de

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{pp}^T(t) \rangle &= \Lambda B(t) \Lambda^T, \\ \langle \mathbf{xx}^T(t) \rangle &= \Lambda D(t) \Lambda^T,\end{aligned}\tag{3.16}$$

donde la matriz ortonormal Λ diagonaliza la matriz de Rouse A , esto es, $\Lambda A \Lambda^T = D$. La forma concreta de Λ es [113]

$$\Lambda_{ij} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \left[\frac{\pi ij}{N+1} \right].\tag{3.17}$$

Las matrices $B(t)$ y $D(t)$ son ambas diagonales

$$\begin{aligned}B_{ij}(t) &= mk_B T \cos \omega_i t \delta_{ij}, \\ D_{ij}(t) &= \frac{k_B T}{k} a_i^{-1} \cos \omega_i t \delta_{ij},\end{aligned}\tag{3.18}$$

donde a_i son los autovalores de la matriz de Rouse

$$a_i = 4 \sin^2 \left[\frac{\pi i}{2(N+1)} \right],\tag{3.19}$$

y $\omega_i = \omega_0 \sqrt{a_i}$ es la frecuencia del modo i -ésimo — $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ es la frecuencia propia de los osciladores—.

En el nivel mesoscópico, la cadena se describe a través de partículas de grano grueso cada una de las cuales contiene n átomos (véase la Fig.3.1). Las variables de grano grueso son funciones del estado microscópico del sistema, esto es,

$$\begin{aligned}X_\mu &= \frac{1}{n} \sum_{i_\mu \in \mathfrak{R}_\mu} x_{i_\mu}, \\ P_\mu &= \sum_{i_\mu \in \mathfrak{R}_\mu} p_{i_\mu},\end{aligned}\tag{3.20}$$

donde \mathfrak{R}_μ es el conjunto formado por los índices de los átomos que constituyen la partícula μ , x_{i_μ} y p_{i_μ} son la coordenada y el momento de un determinado átomo dentro de la partícula μ respectivamente. Construiremos un número $N' = \frac{N}{n}$ de partículas de grano grueso de tamaño n .

La fuerza que actúa sobre la partícula de grano grueso μ se debe únicamente a los muelles que conectan dicha partícula con sus primeros vecinos, esto es,

$$F_\mu = LP_\mu = k(-l_\mu + r_\mu), \quad (3.21)$$

donde l_μ es la elongación del muelle que se encuentra a la izquierda del partícula μ y r_μ es la elongación del muelle que se encuentra a su derecha,

$$\begin{aligned} l_\mu &= x_{i_\mu} - x_{j_{\mu-1}}, \\ r_\mu &= x_{i_{\mu+1}} - x_{j_\mu}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Los índices $i_\mu, i_{\mu+1}$ designan a los átomos localizados en el extremo izquierdo de la partícula μ y $\mu + 1$ respectivamente, mientras que los índices $j_\mu, j_{\mu-1}$ designan a los átomos localizados en el extremo derecho de la partícula μ y $\mu - 1$ respectivamente. La fuerza proyectada se escribe, en términos de la fuerza real, como

$$\tilde{F}_\mu(t) = kQ \exp\{LQt\} [-l_\mu + r_\mu] = k[-\delta l_\mu(t) + \delta r_\mu(t)] \quad (3.23)$$

donde $\delta l_\mu(t) \equiv Q \exp\{QLt\} \delta l_\mu$ y $\delta l_\mu = Ql_\mu = l_\mu - (l_\mu, X_\sigma) (X_\sigma, X_\nu)^{-1} X_\nu$. La matriz de correlación de las fuerzas proyectadas se escribe

$$\tilde{C}_{\mu\nu}(t) = k^2 \langle \delta l_\nu \delta l_\mu(t) \rangle - k^2 \langle \delta l_\nu \delta r_\mu(t) \rangle - k^2 \langle \delta r_\nu \delta l_\mu(t) \rangle + k^2 \langle \delta r_\nu \delta r_\mu(t) \rangle. \quad (3.24)$$

Consideremos, por ejemplo, el primer término de la Ec. (3.24)

$$\langle \delta l_\nu \delta l_\mu(t) \rangle = \langle \delta l_\nu Q \exp\{LQt\} \delta l_\mu \rangle. \quad (3.25)$$

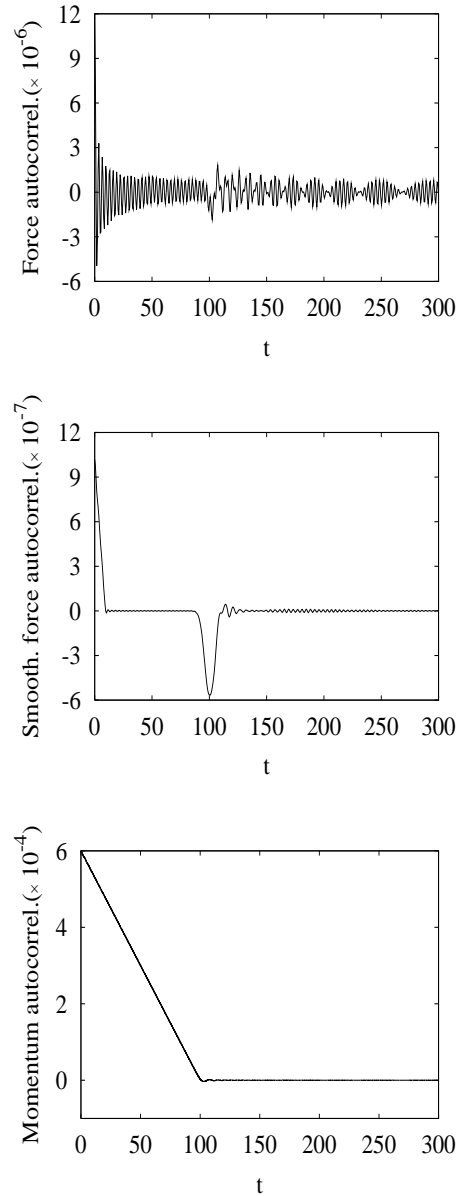


Figura 3.3: La imagen superior muestra el comportamiento de la autocorrelación de las fuerzas reales $C_{\mu\mu}(t)$ con $\mu = N/2n$, es decir, sobre la partícula de grano grueso que se encuentra en el centro de la cadena. En la imagen central se muestra la versión suavizada de la autocorrelación de las fuerzas, representada más arriba, en cuya estructura se aprecian dos picos correspondientes a las ondas de sonido. La imagen inferior muestra el comportamiento de la autocorrelación de los momentos para la misma partícula de grano grueso que las curvas anteriores. Se observa que el momento decae linealmente en lugar de hacerlo exponencialmente, lo cual es un reflejo de la no Markovianidad de la descripción de grano grueso de la cadena armónica. Los picos que se observan en la versión suavizada de la autocorrelación de las fuerzas son consecuencia de los picos que aparecen en la autocorrelación de momentos, de acuerdo con la relación (3.6) (véase la sección 3.2).

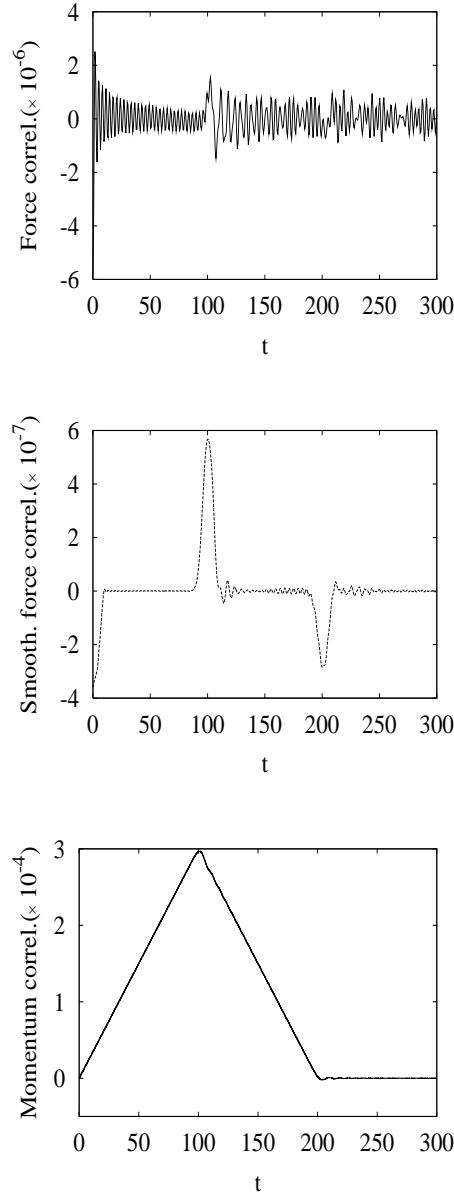


Figura 3.4: La imagen superior muestra el comportamiento de la correlación de las fuerzas reales entre partículas vecinas $C_{\mu\mu\pm 1}(t)$ con $\mu = N/2n$. En la imagen central se muestra la versión suavizada de la correlación de las fuerzas, representada más arriba, en cuya estructura se aprecian tres picos correspondientes a la propagación de las ondas de sonido. La imagen inferior muestra el comportamiento de la correlación de los momentos para las mismas partículas de grano grueso que las curvas anteriores. Se observa aquí también que el momento decae linealmente en lugar de hacerlo exponencialmente. Los picos que se observan en la versión suavizada de la correlación de las fuerzas son consecuencia de los picos que aparecen en la correlación de momentos, de acuerdo con la relación (3.6) (véase la sección 3.2).

No resulta sencillo dar una expresión analítica al núcleo de memoria, debido principalmente a la presencia del operador de evolución temporal de la dinámica proyectada, $\exp\{LQt\}$. La dinámica proyectada es, en general, diferente a la dinámica ordinaria del sistema, lo que imposibilita la obtención del núcleo de memoria a partir de una simulación de Dinámica Molecular.

En el caso del sistema ideal que nos ocupa, la matriz de correlación de las fuerzas reales $C_{\nu\mu}(t)$ puede calcularse explícitamente. De acuerdo con las ecuaciones (3.16)-(3.19) la matriz de correlaciones de las fuerzas reales es

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_{\nu\mu}(t) &= \left[[\Lambda_{i_\nu i} - \Lambda_{(i_\nu-1)i}] - [\Lambda_{i_{\nu+1}i} - \Lambda_{(i_{\nu+1}-1)i}] \right] k^2 D_{ij}(t) \\ &\times \left[[\Lambda_{j i_\mu} - \Lambda_{j(i_\mu-1)}] - [\Lambda_{j i_{\mu+1}} - \Lambda_{j(i_{\mu+1}-1)}] \right]. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Hemos evaluado numéricamente la función de correlación $C_{\mu\nu}(t)$ a partir de la Ec. (3.26) para una cadena compuesta por 10^5 átomos y 10^3 partículas de grano grueso de tamaño $n = 100$. La temperatura del sistema es 6×10^{-6} en unidades reducidas, las cuales se obtuvieron al seleccionar a , ω_0^{-1} y $m\omega^2 a^2$ como unidades fundamentales de longitud, tiempo y energía, respectivamente. El comportamiento de la autocorrelación de las fuerzas reales sobre la partícula de grano grueso que se encuentra en el centro de la cadena (es decir, $C_{\mu\mu}(t)$ con $\mu = N/2n$) se muestra en la imagen superior de la Fig. 3.3. Se observa un comportamiento oscilatorio bastante periódico hasta un tiempo $t = 100$, a partir del cual cambia el patrón de las oscilaciones. Para captar la estructura relevante de la matriz de correlaciones de las fuerzas reales suavizamos esta función a través del producto de convolución $(C_{\mu\nu}(t))_\Delta = C_{\mu\nu}(t) * h(t)$, donde $h(t) = \frac{2}{\Delta} \left(1 - \frac{2|t|}{\Delta}\right) \theta\left(1 - \frac{2|t|}{\Delta}\right)$ y $\theta(t)$ es la función paso de Heaviside. De esta forma es posible estudiar su comportamiento a una escala de tiempo mayor, ya que la versión suavizada de la matriz de correlaciones de las fuerzas reales contiene los detalles de ésta a una escala de tiempo que comprende varias oscilaciones características. En la imagen central de la Fig. 3.3 se refleja la evolución temporal de la versión suavizada de la autocorrelación de las fuerzas reales para un valor del suavizado $\Delta = 3\left(\frac{2\pi}{\omega_0}\right)$. En su estructura se aprecian claramente dos picos pronunciados para los tiempos $t = 0$ y $t = 100$. Nótese que el segundo pico aparece para un tiempo que coincide con el tiempo que tarda el sonido en recorrer la longitud del *blob*. El origen

de estos picos es claro. La fuerza total sobre un *blob* se expresa como la fuerza que hacen los muelles situados en ambos extremos del *blob* (véase la Ec. (3.21)). Por lo tanto, la autocorrelación tendrá dos tipos de contribuciones

$$\begin{aligned} C_{\nu\mu}(t) &= k^2 \langle l_\nu l_\mu(t) \rangle + k^2 \langle r_\nu r_\mu(t) \rangle - k^2 \langle l_\nu r_\mu(t) \rangle - k^2 \langle r_\nu l_\mu(t) \rangle \\ &= 2k^2 \langle r_\nu r_\mu(t) \rangle - 2k^2 \langle l_\nu r_\mu(t) \rangle. \end{aligned} \quad (3.27)$$

El primer pico, en la gráfica central de la Fig. 3.3, se debe a la autocorrelación de la elongación del muelle a la derecha (o izquierda) del *blob* μ , mientras que el segundo, negativo, surge a causa de la contribución de los muelles que se encuentran en ambos extremos del *blob*. Por último, en la gráfica inferior de la Fig. 3.3, mostramos la evolución temporal de la función de autocorrelación de los momentos. Observamos que esta función posee una estructura lineal, y decae a cero en un tiempo igual al que tarda el sonido en recorrer la longitud de un *blob*. Luego, su comportamiento es no Markoviano, admitido que el comportamiento Markoviano está ligado a un decaimiento exponencial de la matriz de correlaciones de las variables de grano grueso.

Se obtienen resultados similares para la función de correlación cruzada de las fuerzas reales sobre *blobs* vecinos. En la Fig. 3.4 representamos las mismas magnitudes que en la Fig. 3.3, salvo que ahora se refieren a las correlaciones cruzadas entre *blobs* vecinos, en lugar de hacerlo a la correlación de un único *blob*. Observamos que la versión suavizada de la correlación cruzada posee tres picos pronunciados, que se corresponden con las tres posibles correlaciones entre los tres muelles localizados en los extremos de cada uno de los dos *blobs*. El segundo de estos picos aparece para un tiempo que, de nuevo, coincide con el tiempo que tarda el sonido en recorrer la longitud de uno cualquiera de los *blobs*; mientras que el tercero ocurre para un tiempo que coincide con el tiempo empleado por el sonido en recorrer los dos *blobs* que se correlacionan. Este último pico se debe a la correlación del muelle situado en el extremo izquierdo del primer *blob* con el muelle del extremo derecho del segundo *blob*.

Estos resultados para las fuerzas reales sugieren que la razón fundamental del carácter no Markoviano del modelo de grano grueso propuesto se encuentra en el hecho de que el sonido se propaga a lo largo de la cadena sin apenas disipación, transmitiendo, de

manera muy eficiente, la información acerca del estado de un muelle a otro cualquiera de la cadena, aun cuando estos se encuentren alejados grandes distancias.

3.4. La cadena anarmónica unidimensional

Lo que se observa en el caso de la cadena armónica es que las variables relevantes e irrelevantes evolucionan en escalas de tiempo similares. En términos generales, podemos decir que estas variables evolucionan en las escalas de tiempo de los modos más lentos. Se nos ocurrió entonces, que tal vez fuera la persistencia de estructuras dinámicas confinadas en regiones del espacio de fases lo que inducía efectos de memoria en el nivel mesoscópico, por lo que un sistema no lineal, aun cuando fuera unidimensional, con un estado de equilibrio bien definido —un sistema ergódico— no presentaría estas estructuras; y por consiguiente, la matriz de momentos decaería exponencialmente.

En esta sección exploramos cómo afecta a la aproximación Markoviana que los átomos interactúen a través de un potencial no lineal. Consideramos una cadena unidimensional compuesta por N átomos de igual masa m , confinados entre dos paredes fijas, que interactúan a través de un potencial de Lennard-Jones de alcance $r_c = 2,5\sigma$. Las unidades fundamentales de longitud, tiempo y energía escogidas son σ , $(m\sigma^2\epsilon^{-1})^{1/2}$ y ϵ , respectivamente, siendo ésta la elección estándar para este potencial. Nótese que estas unidades difieren de las escogidas en la sección anterior. Suponemos que la densidad del sistema es 0,89 en unidades reducidas, de tal manera que los átomos se encuentran separados una distancia típica σ . Además para este valor de la densidad, la interacción entre los átomos de la red se produce hasta segundos vecinos. Para temperaturas suficientemente bajas, el sistema presenta, a escala microscópica, una estructura análoga a la de un cristal unidimensional. A medida que la temperatura aumenta, la estructura cristalina se desdibuja, tal y como se desprende de la función de distribución de pares mostrada en la Fig. 3.5. El modelo de grano grueso propuesto para este sistema coincide con el propuesto para el caso de la cadena armónica (véanse las Ecs. (3.20)). Nótese que el potencial de Lennard-Jones unidimensional nos asegura que en todo momento los átomos están ordenados. En caso de trabajar con dimensiones espaciales mayores, la estrategia de granulación es más

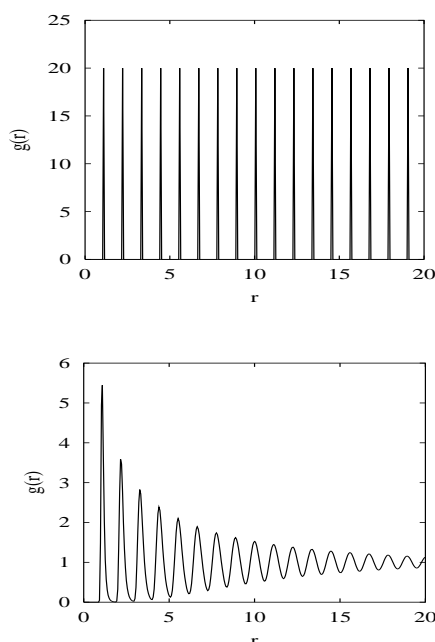


Figura 3.5: Función de distribución de pares para el potencial de Lennard-Jones. El panel superior de la figura muestra los resultados para una temperatura del sistema igual a 6×10^{-6} ; mientras que el panel inferior muestra los resultados para una temperatura igual a 0,6 —en unidades reducidas—.

sutil. Por ejemplo, en la Ref. [114] se realiza una descripción de grano grueso de un fluido simple en dos dimensiones basada en partículas mesoscópicas a través de la *teselación de Voronoi*: la idea —que podría aplicarse al caso de una red de osciladores en dos y tres dimensiones— consiste en distribuir aleatoriamente un determinado número de puntos, que se identifican con los centros de masas de las partículas. Posteriormente, se asocia a cada uno de estos centros el conjunto de aquellos átomos que están en su vecindad a través de la teselación de Voronoi. De esta forma, el espacio se divide en celdas irregulares que no solapan y cubren el espacio completamente.

Nótese además que las ecuaciones dinámicas (3.1) determinan correctamente la evolución de las variables de grano grueso, aun cuando la dinámica microscópica que gobierna la cadena de átomos de Lennard-Jones difiere de la dinámica de la cadena armónica. Se ha comprobado que a temperaturas muy bajas, el sistema se comporta como una cadena armónica, y las correlaciones de las fuerzas reales, y las correlaciones de los momentos

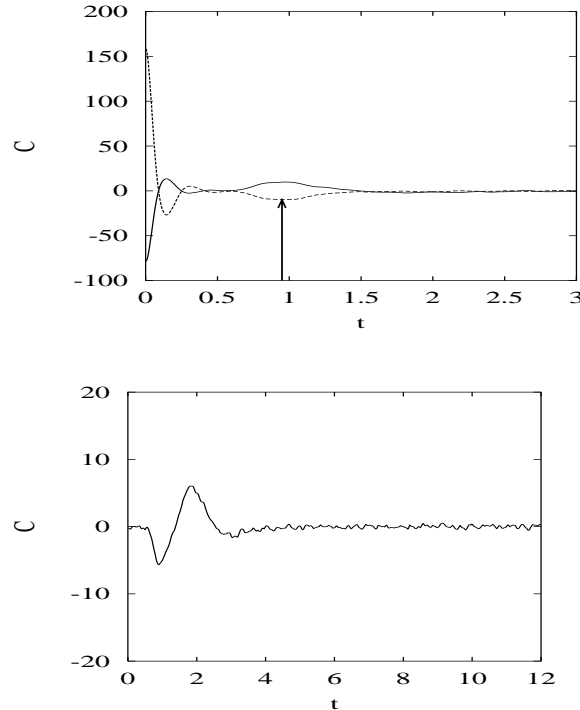


Figura 3.6: Matriz de correlaciones. El panel superior muestra las correlaciones $C_{\mu\mu}(t)$ —trazo discontinuo— y $C_{\mu\mu\pm 1}(t)$ —trazo continuo—. El panel inferior muestra la correlación $C_{\mu\mu\pm 2}(t)$. El tamaño de las partículas es $n = 10$

coinciden con los resultados obtenidos en la sección anterior. A temperaturas más elevadas —en este trabajo $T = 0,6$ en unidades reducidas— se observa un comportamiento más interesante.

En el caso de la cadena de átomos de Lennard-Jones no es posible calcular explícitamente la matriz de correlaciones de las fuerzas reales $\mathbf{C}(t)$, de manera que ésta se calcula a través de una simulación de Dinámica Molecular. En las Figs. 3.6 y 3.7 se comparan los resultados de dos simulaciones de una cadena compuesta por 10^5 átomos, a temperatura 0,6 en unidades reducidas, con distinto nivel de grano grueso. Mientras que en la primera simulación el tamaño de las partículas de grano grueso es $n = 10$, en la segunda, el tamaño de las partículas es $n = 100$.

En la Fig. 3.6 se muestran tres elementos de matriz de la correlación de las fuerzas reales para un tamaño de *blob* $n = 10$. El panel superior de la figura muestra la función de au-

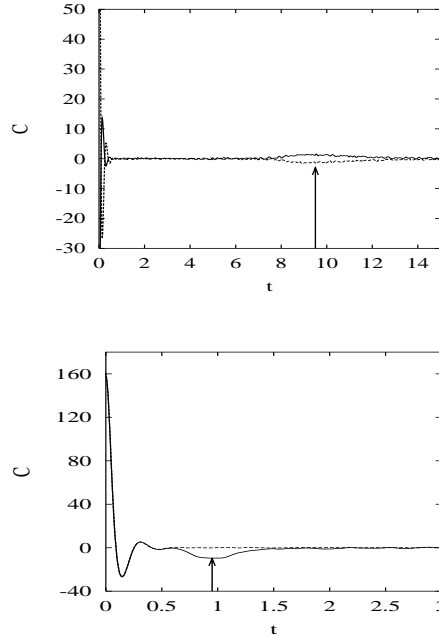


Figura 3.7: La imagen superior muestra las correlaciones $C_{\mu\mu}(t)$ —trazo discontinuo— y $C_{\mu\mu\pm 1}(t)$ —trazo continuo— para un tamaño de *blob* $n = 100$. La imagen inferior muestra $C_{\mu\mu}(t)$ para $n = 10$ —trazo continuo— y $n = 100$ —trazo discontinuo—

la correlación $C_{\mu\mu}(t)$ (en trazo discontinuo) y la función de correlación cruzada $C_{\mu\mu\pm 1}(t)$ (en trazo continuo) de las fuerzas reales sobre la partícula mesoscópica que se encuentra en el centro de la cadena. Observamos que estas curvas satisfacen la siguiente relación

$$C_{\mu\mu}(t) \approx -2C_{\mu\mu\pm 1}(t). \quad (3.28)$$

Obsérvese ahora la curva representada en el panel inferior de la Fig. 3.6, en particular, su escala vertical comparada con la escala vertical de las curvas representadas en el panel superior de esta figura. Se trata de la correlación de las fuerzas reales sobre partículas separadas entre sí por otra partícula, $C_{\mu\mu\pm 2}(t)$. Dada la diferencia que existe entre la escala de esta correlación y la escala, por ejemplo, de la correlación de fuerzas sobre partículas vecinas —la escala de $C_{\mu\mu\pm 2}(t)$ es mucho menor que la escala de las curvas en el panel superior de la Fig. 3.6— es evidente que podemos despreciar la correlación de fuerzas entre partículas sin conexión directa entre sí. La conclusión que se desprende del análisis de las curvas representadas en la Fig. 3.6 es que la matriz de correlaciones es proporcional

a la matriz de Rouse $A_{\nu\mu}$ [103]

$$\langle F_\nu F_\mu(t) \rangle \approx \langle f_{\mu\nu} f_{\mu\nu}(t) \rangle A_{\nu\mu}, \quad (3.29)$$

donde $f_{\mu\nu}$ es la fuerza real sobre la partícula μ debida a la partícula ν .

A bajas temperaturas, cuando la cadena se comporta armónicamente, la correlación de fuerzas presenta oscilaciones de alta frecuencia, tal y como se observa en la gráfica superior de la Fig. 3.3. No encontramos estas oscilaciones cuando trabajamos a temperaturas más altas, lo que indica que las fluctuaciones térmicas y la disipación eliminan los modos de frecuencia mayor.

A continuación discutiremos el efecto del tamaño de las partículas de grano grueso en la estructura de la función de autocorrelación. En la imagen superior de la Fig. 3.7 se muestran los elementos de matriz $C_{\mu\mu}(t)$ (en trazo discontinuo) y $C_{\mu\mu\pm 1}(t)$ (en trazo continuo), para un tamaño de *blob* $n = 100$. Se incluye también, en la imagen inferior de la figura, la función de autocorrelación $C_{\mu\mu}(t)$ para dos tamaños diferentes de *blob*, $n = 10$ (trazo continuo) y $n = 100$ (en trazo discontinuo). La función de autocorrelación decae en un tiempo pequeño y presenta una contribución sónica, que se indica mediante flechas, para un tiempo que coincide, precisamente, con el tiempo que tarda el sonido en recorrer la longitud de la partícula de grano grueso. Esta contribución sónica es una reminiscencia del segundo pico que aparecía en la versión suavizada de la función de autocorrelación para la cadena armónica —panel central de la Fig. 3.3—. La estructura de la función de autocorrelación para tiempos cortos no se ve afectada por el tamaño del *blob*, como se desprende de la curva representada en el panel inferior de la Fig. 3.7. El único cambio que se observa a medida que aumentamos el tamaño de las partículas de grano grueso es la localización y amplitud de la contribución sónica (que de nuevo se indica mediante flechas). Conforme aumentamos el tamaño del *blob*, la contribución sónica se desplaza hacia valores del tiempo mayores, y su amplitud disminuye. Estos resultados muestran claramente que la matriz de correlaciones de las fuerzas reales posee dos contribuciones, tal y como se vio en la sección 3.2, un decaimiento rápido a tiempos cortos, más una contribución que escala con el tamaño de las partículas de grano grueso —es decir, que evoluciona en la escala mesoscópica—; y que la segunda contribución, lenta,

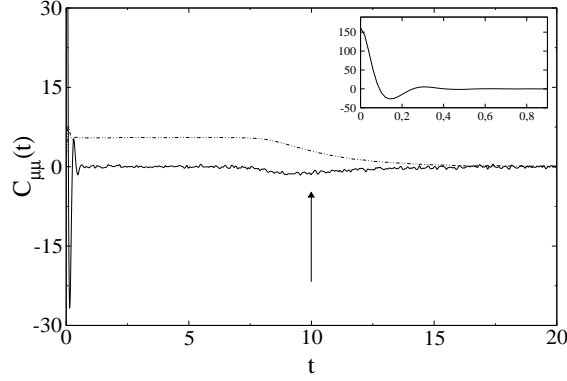


Figura 3.8: Función de autocorrelación de las fuerzas reales —línea continua— y su integral temporal, que muestra un claro valor del plateau, después del cual decae a cero a tiempos largos. El panel interior muestra el comportamiento de la autocorrelación de las fuerzas a tiempos cortos, que modelamos, según la Ec. (3.10), por una función delta de Dirac. La flecha señala la presencia de la contribución sónica, que corresponde a los términos no singulares que aparecen en la Ec. (3.10), y que evolucionan en la escala de las variables de grano grueso. El tamaño de *blob* es $n = 100$.

no corresponde a una exponencial, por lo que hemos de admitir que este sistema exhibe efectos de memoria. En concreto, se puede demostrar que la estructura del término $\delta\tilde{\mathcal{C}}(t)$, en $\tilde{\mathcal{C}}(t)$, es $1/n \delta\tilde{\mathcal{C}}^*(t/n)$, donde $\delta\tilde{\mathcal{C}}^*(t)$ es independiente de n . Este término aparece dentro de una integral y posee una escala temporal comparable a la escala temporal de las variables de grano grueso, luego, rigurosamente, no puede ser despreciado, a pesar de que su amplitud a medida que n aumenta es despreciable, tal y como se apunta en la Ref. [110]. Para averiguar cualitativamente la importancia del término $\delta\tilde{\mathcal{C}}(t)$, supondremos que la descripción de grano grueso propuesta para la cadena de átomos de Lennard-Jones es Markoviana. En el límite Markoviano las Ecs. (3.1) se escriben

$$\begin{aligned}\dot{X}_\mu(t) &= \frac{1}{nm} P_\mu(t), \\ \dot{P}_\mu(t) &= -k_B T (X_\mu, X_\nu)^{-1} X_\nu(t) - \frac{\gamma_{\mu\nu}}{nm} P_\nu(t) + \tilde{F}_\mu(t),\end{aligned}\quad (3.30)$$

donde la matriz de fricción $\gamma_{\mu\nu}$ se obtiene a partir de la siguiente formula de Kirkwood

$$\gamma_{\mu\nu} = \frac{1}{k_B T} \int_0^\tau \langle F_\nu F_\mu(t) \rangle dt. \quad (3.31)$$

Tabla 3.1: Resultados de las simulaciones para diferentes tamaños de *blobs*. El valor de α corresponde al valor que minimiza la función $f(\alpha) = \sum_{\mu\nu} ((X_\mu, X_\nu)^{-1} - \alpha A_{\mu\nu})^2$.

$\alpha \times \sigma^{-2}$	22,69	2,31	0,25
n	10	100	1000

Si multiplicamos ambos miembros de la Ec. (3.30) por P_σ , promediamos, y tomamos la derivada temporal, se consigue una ecuación dinámica para las correlaciones de los momentos $\bar{C}_{\mu\nu}(t) = \langle P_\nu P_\mu(t) \rangle$,

$$\ddot{\bar{C}}_{\mu\nu}(t) + \frac{\gamma}{nm} A_{\mu\nu} \dot{\bar{C}}_{\mu\nu}(t) + \frac{k_{LJ}}{mn^2} A_{\mu\nu} \bar{C}_{\mu\nu}(t) = 0. \quad (3.32)$$

La solución analítica de la Ec. (3.32), que verifica las condiciones iniciales $\bar{C}_{\mu\nu}(0) = nm k_B T \delta_{\mu\nu}$, $\dot{\bar{C}}_{\mu\nu}(0) = 0$, es

$$\bar{C}_{\mu\nu}(t) = nm k_B T \Lambda_{\mu\sigma} \exp \left\{ -\frac{\gamma_\sigma t}{2} \right\} \left(\cos \tilde{\omega}_\sigma t + \frac{\gamma_\sigma}{2\tilde{\omega}_\sigma} \sin \tilde{\omega}_\sigma t \right) \Lambda_{\sigma\nu}, \quad (3.33)$$

donde hemos introducido los parámetros

$$\begin{aligned} \gamma_\sigma &\equiv \frac{\gamma}{nm} a_\sigma, \\ \tilde{\omega}_\sigma &\equiv \omega_\sigma \left(1 - \frac{\gamma_\sigma^2}{4\omega_\sigma^2} \right)^{1/2} \quad \text{con} \quad \omega_\sigma \equiv \left(\frac{k_{LJ}}{mn^2} a_\sigma \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (3.34)$$

La matriz ortogonal Λ diagonaliza la matriz de Rouse y a_σ son los autovalores de la matriz de Rouse (véanse las Ecs. (3.17) y (3.19)). Los resultados, calculados a través de las simulaciones de Dinámica Molecular, indican que la matriz de fricción puede aproximarse por $\gamma_{\mu\nu} \approx \gamma A_{\mu\nu}$, donde $A_{\mu\nu}$ es la matriz de Rouse (véase la Ec.(3.14)) y γ es la integral temporal de la función de autocorrelación de las fuerzas reales evaluada en el plateau y dividida por $k_B T$. En la Fig. 3.8 se muestra la función de autocorrelación de las fuerzas reales junto con su integral temporal, que exhibe la región de plateau, y que permite obtener el siguiente valor del coeficiente de fricción $\gamma = 4,35(m\epsilon/\sigma^2)^{1/2}$. La matriz (X_μ, X_ν) se ha calculado a través de una simulación de equilibrio de Dinámica Molecular y se ha invertido numéricamente. La matriz resultante tiene la siguiente estructura: para un tamaño de *blob* suficientemente grande — $n > 10$ — los elementos de la diagonal

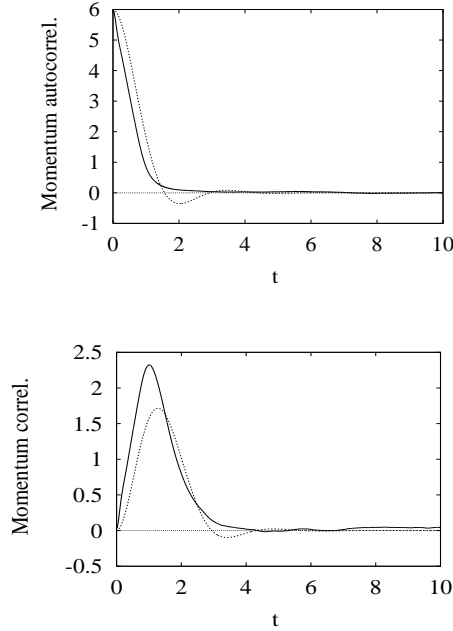


Figura 3.9: Comparación entre la predicción Markoviana —línea discontinua— y los resultados de simulación de Dinámica Molecular —línea continua— para la correlación de los momentos $\bar{C}_{\mu\nu}(t)$ de partículas formadas por $n = 10$ átomos. El panel superior corresponde a la función de autocorrelación, mientras que el inferior corresponde a la correlación de los momentos de dos partículas de grano grueso consecutivas.

principal son esencialmente iguales; las diagonales superior e inferior tienen valores que son aproximadamente la mitad de los valores que encontramos en la diagonal principal y de signo opuesto; y por último, el resto de los elementos de la matriz $(X_\mu, X_\nu)^{-1}$ tiene valores que son, al menos, un orden de magnitud menores que los valores de los elementos en las diagonales. Esto sugiere que la matriz $(X_\mu, X_\nu)^{-1}$ puede aproximarse con bastante acierto por la matriz de Rouse, esto es, $(X_\mu, X_\nu)^{-1} = \alpha A_{\mu\nu}$. Se han llevado a cabo diferentes simulaciones de Dinámica Molecular variando el tamaño de las partículas, n , y se ha obtenido el valor de α que minimiza la función $f(\alpha) = \sum_{\mu\nu} ((X_\mu, X_\nu)^{-1} - \alpha A_{\mu\nu})^2$. Los resultados se detallan en la tabla 3.1, y muestran, sin ambigüedad, que la matriz $(X_\mu, X_\nu)^{-1}$ escala como $1/n$. A través de un análisis dimensional se puede escribir

$$(X_\mu, X_\nu)^{-1} = \frac{k_{LJ}(T)}{nk_B T} A_{\mu\nu}, \quad (3.35)$$

donde $k_{LJ}(T)$ es una constante elástica efectiva para el sistema de Lennard-Jones, que depende ligeramente de la temperatura pero no del tamaño de las partículas de grano grueso. Para $k_B T = 0,6\epsilon$ toma el valor $k_{LJ} = 142\epsilon/\sigma^2$.

En la Fig. 3.9 la comparación de la predicción Markoviana dada por la Ec. (3.33) con los resultados de las simulaciones para un tamaño de *blob* $n = 10$ muestra un acuerdo razonable, más si tenemos en cuenta que no existen parámetros ajustables —tanto γ como k_{LJ} se han extraído de una simulación de Dinámica Molecular—; de manera que una descripción Markoviana del sistema es capaz de reproducir correctamente las escalas temporales de las variables de grano grueso.

3.5. Discusión

En la sección 3.2 hemos visto que la fórmula de Green-Kubo que emplea las fuerzas reales generalizadas, en lugar de las fuerzas proyectadas, puede aplicarse únicamente en caso de que la descripción de grano grueso del sistema sea Markoviana. Desde un punto de vista práctico, esto limita severamente el uso de la teoría de Mori a los casos en que el comportamiento de las variables de grano grueso del sistema sea Markoviano, de lo contrario no es posible obtener los coeficientes de transporte a partir de una simulación de Dinámica Molecular. En principio, la única manera de evaluar si la aproximación Markoviana es una buena aproximación es analizando las consecuencias que tiene realizar dicha aproximación en un sistema concreto. Ello es debido a que el núcleo de memoria no es accesible a través de simulaciones de Dinámica Molecular. Sin embargo, observando conjuntamente la matriz de correlaciones de las variables relevantes —línea continua en la Fig. 3.9— y la matriz de correlaciones de las fuerzas generalizadas —Fig. 3.7— vemos que el comportamiento no Markoviano se refleja en que las correlaciones de los momentos decaen linealmente y las correlaciones de las fuerzas presentan lo que hemos denominado contribución sónica. El hecho de que la matriz de correlación de los momentos decaiga linealmente hace que su segunda derivada, es decir, la matriz de correlación de las fuerzas, sea cero hasta la contribución sónica. La presencia de ondas sonoras es la responsable del comportamiento no Markoviano del modelo de grano grueso basado en *blobs* para un

sistema atómico unidimensional. En el caso de la cadena armónica, éstas transmiten de manera muy eficiente la información a largas distancias. En el caso de una cadena no ideal, a una temperatura finita, las ondas sonoras se amortiguan y, por consiguiente, transmiten más ineficazmente la información a lo largo de la cadena; aunque este amortiguamiento no es suficiente para evitar la aparición de efectos de memoria en la matriz de correlaciones de las fuerzas proyectadas. Sin embargo, pese a que la escala de evolución de las variables de grano grueso está gobernada por la propagación de las ondas sonoras, que provocan la aparición de pequeños efectos de memoria, se comprueba que una descripción Markoviana de una cadena no ideal, a temperatura finita, es capaz de reproducir correctamente las escalas temporales de las variables de grano grueso.

Capítulo 4

El formalismo de Zwanzig en la práctica.

En este capítulo proponemos una formulación rigurosa de la hipótesis Markoviana como un proceso de paso al límite cuando la separación de escalas temporales es muy grande. La idea consiste en representar el operador de Liouville en términos de un operador que deja invariantes las variables de grano grueso más otras contribuciones, presumiblemente más pequeñas [115]. En este proceso, la aproximación habitual de reemplazar la denominada dinámica proyectada se transforma en una aproximación donde la dinámica proyectada se reemplaza por una dinámica restringida. El resultado es un método práctico para calcular, a través de simulaciones de Dinámica Molecular —restringidas a producir valores constantes de las variables de grano grueso—, todos los objetos de la teoría de operadores de proyección.

4.1. Introducción

Recordemos que a través de la teoría de Zwanzig de operadores de proyección se obtiene un conjunto de ecuaciones generalizadas de Langevin (véase la sección 2.2)

$$\begin{aligned} \frac{d\boldsymbol{\alpha}(t)}{dt} &= \mathbf{v}(\boldsymbol{\alpha}(t)) + \int_0^t ds M(\boldsymbol{\alpha}(t-s), s) \frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{\alpha}}(\boldsymbol{\alpha}(t-s)) \\ &+ k_B \int_0^t ds \frac{\partial M}{\partial \boldsymbol{\alpha}}(\boldsymbol{\alpha}(t-s), s) + \mathbf{R}(t). \end{aligned} \quad (4.1)$$

Aunque formalmente exacta, dentro de la interpretación estadística que expusimos en la sección 2.2, la Ec. (4.1) es, desafortunadamente, poco útil en la práctica, puesto que en general es muy difícil calcular explícitamente los objetos que en ella aparecen. Concretamente, aunque $\mathbf{v}(\boldsymbol{\alpha})$ y el gradiente $\partial S/\partial \boldsymbol{\alpha}$ son promedios restringidos, que podrían en principio calcularse a través de una dinámica molecular restringida, para calcular $M(\boldsymbol{\alpha}, t)$ y $\mathbf{R}(t)$ deberíamos ser capaces de generar la denominada dinámica proyectada asociada con $Q_{\mathbf{A}(z)}L$. Nótese además que el proceso estocástico $\mathbf{R}(t)$ es un proceso no gaussiano, es decir, no está completamente especificado por su función de correlación Ec. (2.20) [101]. A esto hay que sumarle que, aun cuando conociéramos la forma de calcular $M(\boldsymbol{\alpha}, t)$ así como la estadística completa de $\mathbf{R}(t)$, la Ec. (4.1) seguiría siendo muy difícil de integrar numéricamente, debido a su carácter no-Markoviano. A fin de que la Ec. (4.1) constituya una herramienta práctica, se realiza un conjunto de aproximaciones, que colectivamente se conocen bajo el nombre de *aproximación Markoviana*. Sin embargo la aproximación Markoviana se desarrolla usualmente de forma incontrolada.

En este capítulo proponemos un procedimiento que permite generar la dinámica proyectada y formalizar la aproximación Markoviana, y que, por consiguiente, permite obtener una ecuación manejable a partir de la Ec. (4.1). La idea fundamental es modificar la dinámica microscópica subyacente incluyendo un parámetro artificial ϵ , que controla la razón entre la escala de tiempo de las variables de grano grueso y la escala de tiempo del resto de variables. En el límite en que $\epsilon \rightarrow 0$ se puede demostrar, usando teoremas de límite de procesos de Markov singularmente perturbados, que la dinámica modificada conduce a una descripción de grano grueso del sistema Markoviana exacta. De este modo, introduciendo el parámetro de control ϵ es posible transformar el problema de aproximar un modelo de manera poco rigurosa, en un problema de evaluar la adecuación de un modelo a la realidad. Encontramos una estrategia similar, aplicada en el contexto del modelo truncado de Burgers-Hopf (THB), en la Ref [116]. El procedimiento consiste en acelerar, de manera artificial, el movimiento de los modos más rápidos sin que esto tenga un gran impacto sobre las propiedades estadísticas de los modos más lentos del sistema. Es decir, la técnica permite establecer una clara separación de escalas temporales, y con ello obtener un conjunto de ecuaciones diferenciales estocásticas cerradas que describen

la dinámica de los modos más lentos.

4.2. La aproximación Markoviana estándar y sus limitaciones.

Vamos a revisar en esta sección la manera en que usualmente se toma la aproximación Markoviana, mostrando que ésta se realiza de forma poco sistemática.

Cuando el tiempo de evolución característico de las variables de grano grueso es mayor que el tiempo característico de decaimiento de la matriz $M(\boldsymbol{\alpha}, t)$ (definida en la Ec. (2.20)) se efectúa la siguiente aproximación

$$M(\boldsymbol{\alpha}, t) \approx M_T(\boldsymbol{\alpha})\delta(t), \quad (4.2)$$

donde la matriz de fricción dependiente del tiempo $M_T(\boldsymbol{\alpha})$ se define como

$$M_T(\boldsymbol{\alpha}) = \int_0^T dt M(\boldsymbol{\alpha}, t) = \int_0^T dt P_{\boldsymbol{\alpha}}(\tilde{\mathbf{R}}(t, \cdot) \otimes \tilde{\mathbf{R}}(0, \cdot)). \quad (4.3)$$

Nótese que el límite superior de la integral tiene un valor finito T , en lugar de extenderse hasta infinito. Más adelante explicaremos sucintamente por qué es necesario hacer esto. En concordancia con la aproximación hecha en la Ec. (4.2), el término estocástico $\mathbf{R}(t)$ en (4.1) puede ser descrito por un ruido blanco, es decir, por un proceso Gaussiano con valor medio cero y cuya correlación para $\boldsymbol{\alpha}(t) = \boldsymbol{\alpha}$ fija viene dada por

$$\langle \mathbf{R}_T(t) \otimes \mathbf{R}_T(s) \rangle = k_B M_T(\boldsymbol{\alpha}) \delta(t - s). \quad (4.4)$$

Finalmente, bajo estos supuestos la ecuación generalizada de Langevin (4.1) se convierte en una ecuación diferencial estocástica

$$\frac{d\boldsymbol{\alpha}(t)}{dt} = \mathbf{v}(\boldsymbol{\alpha}(t)) + M_T(\boldsymbol{\alpha}(t)) \frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{\alpha}}(\boldsymbol{\alpha}(t)) + k_B \frac{\partial M_T}{\partial \boldsymbol{\alpha}}(\boldsymbol{\alpha}(t)) + \mathbf{R}_T(t). \quad (4.5)$$

Para caracterizar completamente la Ec. (4.5) sólo resta saber cómo calcular la matriz de fricción definida en la Ec. (4.3). La estrategia usual en la técnica de operadores de proyección consiste en despreciar los efectos del proyector $Q_{A(z)}$, suponiendo que la dinámica proyectada puede reemplazarse por la dinámica real, esto es,

$$\tilde{\mathbf{R}}(t, z) \approx \exp\{Lt\} Q_{A(z)} L \mathbf{A} = L \mathbf{A}(\mathbf{Z}(t)) - \mathbf{v}(\boldsymbol{\alpha}(t)), \quad (4.6)$$

donde $\mathbf{v}(\alpha)$ es el término reversible definido en la Ec. (2.22), $\mathbf{Z}(t)$ es la solución de las ecuaciones de Hamilton originales (2.7) y, donde de nuevo, empleamos la notación abreviada $\alpha(t) = \mathbf{a}(t, \mathbf{z})$. El término a la derecha de (4.6) puede calcularse, en principio, a través de una combinación de simulaciones usuales de Dinámica Molecular (para calcular $\mathbf{Z}(t)$), y de simulaciones restringidas de Dinámica Molecular (para calcular $\mathbf{v}(\alpha)$). La Ec. (4.6) es válida a tiempos cortos, cuando las integrales que aparecen en la Ec. (2.21) pueden ser despreciadas: en realidad, la Ec. (4.6) para $\tilde{\mathbf{R}}(t, \mathbf{z})$ puede obtenerse si se resuelve la Ec. (2.21) haciendo cero las integrales y teniendo en cuenta que $\partial_t \mathbf{a}(t, \mathbf{z}) = L\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t))$. Desafortunadamente, la Ec. (4.6) es difícilmente justificable a tiempos largos. En concreto, la razón por la que se introduce un tiempo de corte T como límite superior de la integral en la Ec. (4.3) es la anterior aproximación: si extendiéramos el límite de integración a infinito, e hiciéramos uso de esta aproximación para $\tilde{\mathbf{R}}(t, \mathbf{z})$, la integral en (4.3) sería idénticamente cero. Este es el conocido como problema de la región de plateau, [89, 90], que usualmente se resuelve eligiendo un tiempo de corte T que sea suficientemente largo comparado con el tiempo característico de correlación de la indeterminada dinámica proyectada, pero suficientemente corto comparado con el tiempo típico de evolución de las variables de grano grueso [92, 112]. La teoría no suministra ninguna información acerca del valor que debe tomar esta escala de tiempo intermedia. Aunque cabe esperar que este tiempo existe en aquellos casos en que hay una clara separación de escalas temporales, es difícil pronosticar en que medida los resultados dependen del valor de tiempo T elegido. Como consecuencia, ambas aproximaciones (4.2) y (4.6) son incontroladas y claramente disminuyen la confianza en la Ec. (4.5).

4.3. La hipótesis Markoviana como un proceso de paso al límite.

Con el fin de reemplazar las Ecs. (4.2) y (4.6) por unas aproximaciones más controladas, considérense las integrales temporales que aparecen en la ecuación generalizada de Langevin (4.1). Si se realiza el cambio de variable $s = \epsilon^2 \tau$, donde ϵ es un parámetro de control

adimensional, la ecuación generalizada de Langevin se escribe

$$\begin{aligned} \frac{d\boldsymbol{\alpha}(t)}{dt} &= \mathbf{v}(\boldsymbol{\alpha}(t)) + \epsilon^2 \int_0^{t/\epsilon^2} d\tau M(\boldsymbol{\alpha}(t - \epsilon^2\tau), \epsilon^2\tau) \frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{\alpha}}(\boldsymbol{\alpha}(t - \epsilon^2\tau)) \\ &+ \epsilon^2 k_B \int_0^{t/\epsilon^2} d\tau \frac{\partial M}{\partial \boldsymbol{\alpha}}(\boldsymbol{\alpha}(t - \epsilon^2\tau), \epsilon^2\tau) + \mathbf{R}(t). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Ahora obsérvese que si el siguiente límite existe

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \epsilon^2 M(\boldsymbol{\alpha}(t - \epsilon^2\tau), \epsilon^2\tau) \equiv m(\boldsymbol{\alpha}(t), \tau), \quad (4.8)$$

entonces, cuando $\epsilon \rightarrow 0$, la Ec. (4.7) se reduce a una ecuación diferencial estocástica

$$\frac{d\boldsymbol{\alpha}(t)}{dt} = \mathbf{v}(\boldsymbol{\alpha}(t)) + \bar{M}(\boldsymbol{\alpha}(t)) \frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{\alpha}}(\boldsymbol{\alpha}(t)) + k_B \frac{\partial \bar{M}}{\partial \boldsymbol{\alpha}}(\boldsymbol{\alpha}(t)) + \bar{\mathbf{R}}(t). \quad (4.9)$$

Aquí la matriz de fricción se define como una fórmula de Green-Kubo

$$\bar{M}(\boldsymbol{\alpha}) = \int_0^\infty m(\boldsymbol{\alpha}, \tau) d\tau \quad (4.10)$$

y el término estocástico es un ruido blanco en la interpretación de Itô, esto es, un proceso gaussiano de media cero, y cuya correlación para $\boldsymbol{\alpha}(t) = \boldsymbol{\alpha}$ está dada por

$$\langle \mathbf{R}(t) \mathbf{R}(s) \rangle = k_B \bar{M}(\boldsymbol{\alpha}) \delta(t - s). \quad (4.11)$$

Vemos pues, que es de gran valor conocer bajo qué condiciones existe el límite dado en la Ec. (4.8). De la definición (2.20) se sigue que

$$\epsilon^2 M(\boldsymbol{\alpha}(t - \epsilon^2\tau, \mathbf{z}), \epsilon^2\tau) = \frac{\epsilon^2}{k_B} P_{\boldsymbol{\alpha}(t - \epsilon^2\tau, \mathbf{z})} ([\exp\{\epsilon^2\tau Q_{\mathbf{A}} L\} Q_{\mathbf{A}} L \mathbf{A}] \otimes [Q_{\mathbf{A}} L \mathbf{A}]). \quad (4.12)$$

A partir de esta expresión, se puede comprobar, por medio del cálculo directo, que una manera de asegurar que el límite (4.8) existe es suponiendo que el operador de Liouville tiene la forma siguiente

$$L = L_0 + \frac{1}{\epsilon} L_1 + \frac{1}{\epsilon^2} L_2, \quad (4.13)$$

donde los operadores L_1, L_2 deben satisfacer

$$\begin{aligned} P_{\mathbf{A}(\mathbf{z})} L_2 &= 0, \\ P_{\mathbf{A}(\mathbf{z})} L_1 P_{\mathbf{A}(\mathbf{z})} &= 0. \end{aligned} \quad (4.14)$$

De esta forma la Ec. (4.12) se escribe

$$\epsilon^2 M(\mathbf{a}(t - \epsilon^2 \tau, z), \epsilon^2 \tau) = \frac{1}{k_B} P_{\alpha(t)} ([\exp\{\tau L_2\} L_1 \mathbf{A}] \otimes [L_1 \mathbf{A}]) + \mathcal{O}(\epsilon), \quad (4.15)$$

y la ecuación dinámica que se obtiene al tomar el límite $\epsilon \rightarrow 0$ en la Ec. (4.1), es precisamente la Ec. (4.9), donde ahora la matriz de fricción de Green-Kubo se escribe

$$\bar{M}(\boldsymbol{\alpha}) = \frac{1}{k_B} \int_0^\infty d\tau P_{\boldsymbol{\alpha}} ([\exp\{\tau L_2\} L_1 \mathbf{A}] \otimes [L_1 \mathbf{A}]), \quad (4.16)$$

y el término reversible está dado por

$$\mathbf{v}(\boldsymbol{\alpha}) = P_{\boldsymbol{\alpha}} L_0 \mathbf{A}. \quad (4.17)$$

En tanto que la anterior deducción es heurística, las técnicas discutidas en las Refs. [117, 118] (véase además el apéndice de la Ref. [119]) permiten hacerla de manera matemáticamente rigurosa. En resumen, si el operador de Liouville se puede descomponer como se muestra en la Ec. (4.13) con (4.14), entonces el límite expresado en (4.8) existe, y cuando $\epsilon \rightarrow 0$ la dinámica es Markoviana.

Sin embargo, dado un conjunto cualquiera de variables relevantes $\mathbf{A}(\mathbf{z})$, el operador de Liouville no tendrá la forma dada en Ec. (4.13), de manera que no está claro, a priori al menos, como llegar a la Ec. (4.9). Obsérvese, sin embargo, que siempre es posible descomponer el operador de Liouville como $L = L_0 + L_1 + L_2$, definiendo

$$\begin{aligned} L_0 &= P_{\mathbf{A}(\mathbf{z})}(L - \mathcal{R}), \\ L_1 &= Q_{\mathbf{A}(\mathbf{z})}(L - \mathcal{R}), \\ L_2 &= \mathcal{R}, \end{aligned} \quad (4.18)$$

siendo $P_{\mathbf{A}(\mathbf{z})}$ el operador de proyección definido en (2.12) como el promedio restringido sobre la subvariedad del espacio de las fases definida por $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t)) = \boldsymbol{\alpha}$. El operador \mathcal{R} , que especificaremos más en detalle después, ha de ser similar a L , excepto porque deja invariante no sólo el Hamiltoniano sino también las variables relevantes, es decir,

$$\begin{aligned} \mathcal{R}f(H(\mathbf{z})) &= 0 \\ \mathcal{R}g(\mathbf{A}(\mathbf{z})) &= 0 \end{aligned} \quad (4.19)$$

para cualesquiera funciones f y g . Por construcción, los operadores L_0 , L_1 , L_2 en las Ecs. (4.18) satisfacen las propiedades (4.14). Esto sugiere que podemos introducir un operador dinámico modificado L^ϵ como en la Ec. (4.13)

$$L^\epsilon \equiv L_0 + \frac{1}{\epsilon}L_1 + \frac{1}{\epsilon^2}L_2. \quad (4.20)$$

La dinámica asociada con L^ϵ coincide con la dinámica real cuando $\epsilon = 1$, y produce una dinámica para las variables relevantes gobernada por la ecuación diferencial estocástica (4.9) cuando $\epsilon \rightarrow 0$. Si introducimos los operadores (4.18) en (4.16) y (4.17) obtenemos

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(\boldsymbol{\alpha}) &= P_\alpha(L\mathbf{A}), \\ \bar{M}(\boldsymbol{\alpha}) &= \frac{1}{k_B} \int_0^\infty d\tau P_\alpha([\exp\{\tau\mathcal{R}\}\delta L\mathbf{A}] \otimes [\delta L\mathbf{A}]), \end{aligned} \quad (4.21)$$

donde $\delta L\mathbf{A} = Q_\alpha L\mathbf{A}$. La ventaja que tiene el procedimiento anterior, que difiere de la estrategia usual descrita en la sección 4.2 en que la dinámica proyectada $\exp\{tQ_{\mathbf{A}(z)}L\}$ se aproxima por $\exp\{tL_2\} \equiv \exp\{t\mathcal{R}\}$, es que ahora disponemos de un método explícito y práctico para calcular los promedios restringidos, una vez que se ha especificado el operador \mathcal{R} . El operador \mathcal{R} genera la dinámica que produce, en el estado estacionario, los promedios restringidos que encontramos en (4.21). Un candidato natural a desempeñar el papel de operador \mathcal{R} es el operador que se obtiene a partir de las ecuaciones de Hamilton originales (2.7) sin más que añadir la restricción $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t)) = \boldsymbol{\alpha}$. En el apéndice A detallamos, en términos generales, cómo obtener el operador \mathcal{R} a través del principio de Hamilton cuando la restricción $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t)) = \boldsymbol{\alpha}$ es exacta y lineal en los momentos. El caso en que $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t)) = \boldsymbol{\alpha}$ son ligaduras no holónomas no lineales en los momentos es más difícil de tratar y se dejará para trabajos futuros. Si suponemos que esta dinámica restringida es ergódica, entonces el promedio restringido en (4.21) se escribe como un promedio temporal

$$P_\alpha L\mathbf{A} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt L\mathbf{A}(\mathbf{Z}_{\mathcal{R}}(t)), \quad (4.22)$$

y

$$\bar{M}(\boldsymbol{\alpha}) = \lim_{T' \rightarrow \infty} \frac{1}{k_B} \int_0^{T'} dt' \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt [\delta L\mathbf{A}(\mathbf{Z}_{\mathcal{R}}(t+t'))] \otimes [\delta L\mathbf{A}(\mathbf{Z}_{\mathcal{R}}(t))], \quad (4.23)$$

donde $\mathbf{Z}_{\mathcal{R}}(t) = \exp\{t\mathcal{R}\}\mathbf{z}$ es la trayectoria restringida con condición inicial $\mathbf{Z}_{\mathcal{R}}(0) = \mathbf{z}$, con \mathbf{z} tal que $\mathbf{A}(\mathbf{z}) = \boldsymbol{\alpha}$ and $H(\mathbf{z}) = E$. En la práctica, los límites que aparecen en estas expresiones han de ser aproximados, pero es importante recalcar que estos límites pueden aproximarse con precisión arbitraria haciendo que T y T' crezcan hasta valores suficientemente grandes. Veremos que las Ecs. (4.22) y (4.23) no adolecen del problema del plateau.

En resumen, si podemos aproximar el operador de Liouville L por el operador de Liouville modificado L^ϵ , entonces podemos calcular todos los objetos de la teoría de Zwanzig como promedios temporales a través de la dinámica restringida. Y esto es lo que hace que el método que presentamos sea práctico.

4.4. Discusión

El objetivo principal de la teoría de Zwanzig es obtener las ecuaciones dinámicas para un conjunto reducido de variables relevantes. En principio, la ecuación de evolución de estas variables es una ecuación generalizada de Langevin, que es una complicada ecuación integrodiferencial con coeficientes aleatorios. La ecuación generalizada de Langevin no es del todo explícita y de ahí que sea muy difícil de utilizar en la práctica. Sin embargo, si las variables de grano grueso son lentas, su dinámica podría considerarse aproximadamente Markoviana y, por consiguiente, se supone que puede ser capturada fielmente por una ecuación diferencial estocástica. Cómo derivar esta ecuación diferencial estocástica sin embargo no es obvio.

En este capítulo hemos revisado la aproximación Markoviana estándar que se encuentra en la literatura, y hemos analizado sus limitaciones. En particular el conocido problema del plateau aparece debido a que para calcular los coeficientes que aparecen en la ecuación diferencial estocástica se emplea la dinámica original, en lugar de la —desconocida— dinámica proyectada. A raíz de este análisis hemos construido un procedimiento operacional que permite paliar estas dificultades. Nuestro procedimiento, basado en la modificación de la dinámica original, nos permite obtener, en el límite adecuado, una ecuación diferencial estocástica partiendo de una descripción microscópica, en lugar de aproximar una

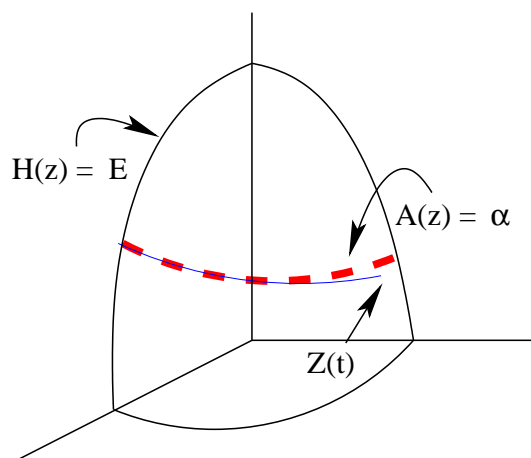


Figura 4.1: Esquema del espacio de las fases. La evolución del microestado $\mathbf{Z}(t)$ tiene lugar en la subvariedad definida por $H(\mathbf{z}) = E$. La dinámica restringida produce una trayectoria que satisface exactamente $\mathbf{A}(\mathbf{z}) = \alpha$. El efecto de restringir la dinámica $\mathbf{Z}(t)$ a la subvariedad definida por $\mathbf{A}(\mathbf{z}) = \alpha$ es pequeño si la dinámica original realmente está cerca de esta subvariedad durante tiempos suficientemente largos.

ecuación generalizada de Langevin por una ecuación diferencial estocástica. Además este procedimiento permite precisar el significado de la afirmación *las variables relevantes son lentas*: al reemplazar L por L^ϵ y tomar el límite $\epsilon \rightarrow 0$, la dinámica de las variables relevantes está gobernada exactamente por las ecuaciones (4.9), cuyos coeficientes se conocen explícitamente (Ecs. (4.22) y (4.23)). Al hacerlo, el precio a pagar es un error de modelado, esto es, modelamos el sistema original a través de un sistema cuya dinámica está asociada con L^ϵ en el límite en que $\epsilon \rightarrow 0$. Realmente, este método equivale a acelerar los grados de libertad que no son variables relevantes. La validez de esta aproximación requiere que la dinámica proyectada \mathcal{R} sea análoga a la dinámica real L (véase la Fig. 4.4), es decir, que el hecho de acelerar únicamente la dinámica ortogonal a la dinámica de las variables $\mathbf{A}(\mathbf{z})$ ha de tener un efecto pequeño sobre la evolución de esas mismas variables; en otras palabras, es necesario que las variables relevantes $\mathbf{A}(\mathbf{z})$ sean comparativamente lentas.

Capítulo 5

Descripción de grano grueso de macromoléculas: polímeros estrella.

En este capítulo mostraremos cómo la metodología detallada en el capítulo 4, puede aplicarse al granulado de un sistema compuesto por una colección de moléculas complejas, tomando sus centros de masas como variables de grano grueso [115]. Como ejemplo concreto, consideraremos el caso en que estas moléculas son polímeros estrella, aunque el marco es en gran medida independiente del tipo de moléculas siempre y cuando éstas estén constituidas por muchos átomos y sean isótropas.

5.1. La visión de grano grueso de un sistema molecular complejo

Consideremos un sistema compuesto por un conjunto de M moléculas, cada una de las cuales está formada por N_m átomos, cuyas posiciones y momentos son \mathbf{r}_{i_μ} , \mathbf{p}_{i_μ} —el índice i_μ recorre los valores $1, \dots, N_m$, mientras que el índice μ toma los valores $1, \dots, M$, es decir, las letras griegas designan a las moléculas—. El Hamiltoniano del sistema es

$$H(\mathbf{z}) = \sum_{\mu=1}^M \sum_{i_\mu=1}^{N_m} \frac{\mathbf{p}_{i_\mu}^2}{2m_{i_\mu}} + \phi, \quad (5.1)$$

donde m_{i_μ} es la masa del átomo i_μ y ϕ es la energía potencial. El operador de Liouville es

$$L = \sum_{\mu} \sum_{i_\mu} \frac{\mathbf{p}_{i_\mu}}{m_{i_\mu}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{i_\mu}} + \sum_{\mu} \sum_{i_\mu} \mathbf{F}_{i_\mu} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_{i_\mu}}, \quad (5.2)$$

donde $\mathbf{F}_{i_\mu} = -\partial\phi/\partial\mathbf{r}_{i_\mu}$ es la fuerza sobre el átomo i_μ .

El estado del sistema, en el nivel mesoscópico, está caracterizado por la posición \mathbf{R}_μ y el momento \mathbf{P}_μ del centro de masas de cada una de las moléculas. Estas variables de grano grueso son funciones de las variables atómicas,

$$\begin{aligned}\mathbf{R}_\mu(z) &= \frac{1}{M_\mu} \sum_{i_\mu=1}^{N_m} m_{i_\mu} \mathbf{r}_{i_\mu}, \\ \mathbf{P}_\mu(z) &= \sum_{i_\mu=1}^{N_m} \mathbf{p}_{i_\mu},\end{aligned}\quad (5.3)$$

donde $M_\mu = \sum_{i_\mu=1}^{N_m} m_{i_\mu}$ es la masa total de la molécula μ . En la Fig. 5.1 se esquematiza en que consiste el procedimiento de grano grueso que proponemos. Hemos de particularizar ahora la ecuación diferencial estocástica (4.9) al conjunto de variables de grano grueso (5.3). Nótese que se verifica que $L\mathbf{R}_\mu = \mathbf{P}_\mu/M_\mu$, es decir, que al aplicar el operador de Liouville a una variable de grano grueso se obtiene, a su vez, un variable de grano grueso, y por tanto $P_{(\mathbf{R},\mathbf{P})}\mathbf{P}_\mu = \mathbf{P}_\mu$ y $Q_{(\mathbf{R},\mathbf{P})}\mathbf{P}_\mu = 0$. Esto implica que no hay términos disipativos —tampoco términos estocásticos— en la ecuación de evolución de las posiciones, y la Ec. (4.9) se reduce a

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{R}_\mu}{dt} &= \mathbf{P}_\mu/M_\mu, \\ \frac{d\mathbf{P}_\mu}{dt} &= \langle \mathbf{F}_\mu \rangle + T\gamma_{\mu\nu} \frac{\partial S}{\partial \mathbf{P}_\nu} + k_B T \frac{\partial \gamma_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{P}_\nu} + \tilde{\mathbf{F}}_\mu,\end{aligned}\quad (5.4)$$

donde recordemos, la suma está implícita para índices repetidos. Nótese además que se ha simplificado la notación, $\langle \cdot \rangle$ representa el promedio restringido a (\mathbf{R}, \mathbf{P}) fijos, donde $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$ y $\mathbf{P} = (\mathbf{P}_1, \dots, \mathbf{P}_M)$. El tensor de fricción se define como

$$\gamma_{\mu\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle \delta \mathbf{F}_\mu \exp\{t\mathcal{R}\} \delta \mathbf{F}_\nu \rangle, \quad (5.5)$$

donde $\delta \mathbf{F}_\mu = \mathbf{F}_\mu - \langle \mathbf{F}_\mu \rangle$ y \mathbf{F}_μ es la fuerza total que actúa sobre la molécula μ :

$$\mathbf{F}_\mu = \sum_\nu \mathbf{F}_{\mu\nu} \equiv \sum_\nu \sum_{i_\mu j_\nu} \mathbf{F}_{i_\mu j_\nu}. \quad (5.6)$$

Aquí, $\mathbf{F}_{i_\mu j_\nu}$ es la fuerza que el átomo j_ν ejerce sobre el átomo i_μ , y $\mathbf{F}_{\mu\nu}$ es la fuerza total que la molécula ν ejerce sobre la molécula μ . La entropía se define como

$$S(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = k_B \ln \int dz \frac{1}{Z} \exp\{-\beta H(z)\} \prod_\mu \delta(\mathbf{R}_\mu(z) - \mathbf{R}_\mu) \delta(\mathbf{P}_\mu(z) - \mathbf{P}_\mu). \quad (5.7)$$

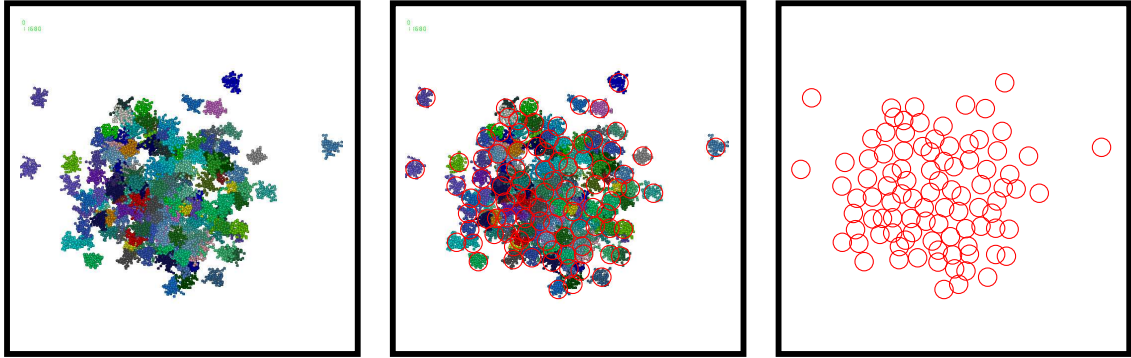


Figura 5.1: Procedimiento de grano grueso efectuado en el fundido de polímeros estrella. Cada polímero es sustituido por su centro de masas.

La integral sobre los momentos, que aparece en la función entropía, puede calcularse analíticamente

$$S(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = S_0 - \frac{1}{T}V(\mathbf{R}) - \frac{1}{T} \sum_{\mu} \frac{|\mathbf{P}_{\mu}|^2}{2M_{\mu}}, \quad (5.8)$$

donde S_0 es una constante y $V(\mathbf{R})$ es el denominado potencial efectivo definido por

$$V(\mathbf{R}) \equiv -k_B T \ln \int dz \frac{1}{\mathcal{Q}} \exp\{-\beta\phi(\mathbf{z})\} \prod_{\mu} \delta(\mathbf{R}_{\mu}(\mathbf{z}) - \mathbf{R}_{\mu}), \quad (5.9)$$

y que satisface

$$-\frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_{\mu}} = \langle \mathbf{F}_{\mu} \rangle \quad (5.10)$$

—lo que justifica su nombre—. Con ayuda de la Ec. (5.8) la Ec. (5.4) se escribe como sigue

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{R}_{\mu}}{dt} &= \mathbf{P}_{\mu}/M_{\mu}, \\ \frac{d\mathbf{P}_{\mu}}{dt} &= \langle \mathbf{F}_{\mu} \rangle - \gamma_{\mu\nu} \frac{\mathbf{P}_{\nu}}{M_{\nu}} + k_B T \frac{\partial \gamma_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{P}_{\nu}} + \tilde{\mathbf{F}}_{\mu}. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Nótese que $\sum_{\nu} \mathbf{F}_{\nu} = 0$, debido a que las fuerzas satisfacen la tercera ley de Newton, y por tanto, el coeficiente de fricción definido en la Ec. (5.5) verifica que $\sum_{\mu} \gamma_{\mu\nu} = 0$. En consecuencia, se obtiene que

$$\gamma_{\mu\mu} = - \sum_{\nu \neq \mu} \gamma_{\mu\nu}. \quad (5.12)$$

Si bien esperamos que $\gamma_{\mu\mu}$ sea una cantidad positiva —dado que se trata de la integral de una función de autocorrelación—, esta ecuación muestra que $\gamma_{\mu\nu}$ podría ser negativa. Con ayuda de la Ec. (5.12), la Ec. (5.11) se escribe finalmente

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{R}_\mu}{dt} &= \frac{\mathbf{P}_\mu}{M_\mu}, \\ \frac{d\mathbf{P}_\mu}{dt} &= \langle \mathbf{F}_\mu \rangle + \sum_\nu \gamma_{\mu\nu} \left(\frac{\mathbf{P}_\mu}{M_\mu} - \frac{\mathbf{P}_\nu}{M_\nu} \right) + k_B T \sum_\nu \frac{\partial \gamma_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{P}_\nu} + \tilde{\mathbf{F}}_\mu.\end{aligned}\quad (5.13)$$

La fuerza estocástica $\tilde{\mathbf{F}}_\mu$ puede expresarse en términos de una combinación lineal de incrementos del proceso de Wiener, por ejemplo como $\mathbf{F}_\mu = \sum_\alpha B_{\mu\alpha} d\mathbf{W}_\alpha(t)/dt$, con

$$\sum_\alpha B_{\mu\alpha} B_{\nu\alpha} = 2k_B T \gamma_{\mu\nu}.\quad (5.14)$$

La anterior expresión es el teorema de Fluctuación-Disipación en este nivel de descripción. Nótese que las Ecs. (5.13) tienen la estructura de la Dinámica de Partículas Disipativas (DPD) [54, 56] —estas ecuaciones también han sido recientemente derivadas en la Ref. [120], donde se rederiva el formalismo de Zwanzig—. Sin embargo, existe una importante diferencia con las ecuaciones usuales de la Dinámica de Partículas Disipativas, y es que la fuerza efectiva $\langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \rangle$ y el tensor de fricción $\gamma_{\mu\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{P})$ dependen, en principio, de las variables de centro de masas de todas las moléculas del sistema, y no sólo de $\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu$, tal y como sucede en las ecuaciones usuales de la Dinámica de Partículas Disipativas.

5.2. Polímeros estrella

La sección anterior es general para moléculas grandes e isotrópicas. Para moléculas no isotrópicas sería necesaria información adicional acerca de su orientación. En esta sección vamos a considerar el ejemplo concreto de un sistema compuesto por polímeros estrella, que son un caso particular de macromoléculas. En la Fig. 5.2 se muestra un polímero estrella en una configuración típica. Los polímeros estrella presentan una arquitectura especial, en la que diversos polímeros lineales, de idéntica longitud, se unen entre sí por uno de sus extremos a un centro común. La funcionalidad o números de brazos que posee uno de estos polímeros gobierna la capacidad de interpenetrabilidad de dos polímeros estrella, de ahí que estos polímeros se consideren híbridos entre moléculas poliméricas y

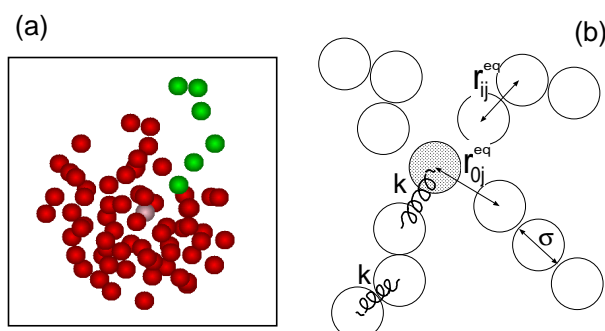


Figura 5.2: (a) Muestra un polímero estrella del fundido en una conformación típica. Uno de los brazos del polímero, incluyendo el monómero central, se ha suavizado. El polímero está formado por 12 brazos, que, a su vez, están constituidos por 6 monómeros cada uno. (b) Muestra un esquema del modelo que utilizamos para simular uno cualquiera de los polímeros: todos los monómeros interactúan a través de un potencial de Lennard-Jones puramente repulsivo, conocido como potencial WCA, de alcance $r_c = 2^{1/6}$, en unidades tales que $\epsilon = 1$, $m = 1$ y $\sigma = 2,415$. Los monómeros vecinos se unen a través de muelles de constante $k = 20\epsilon/\sigma^2$, lo que permite el movimiento alrededor de sus posiciones de equilibrio r_{ij}^{eq} , siendo estas posiciones: $r_{ij}^{eq} = 1,147\sigma$ si i y j no son el monómero central y $r_{0j}^{eq} = 1,615\sigma$ si $i(=0)$ es el monómero central.

partículas coloidales; por lo tanto, las propiedades de estos polímeros estrella depende en gran medida de la funcionalidad —así como de la longitud que tengan sus brazos—. Las propiedades de estos polímeros en y cerca del equilibrio se han estudiado intensamente, tanto teórica [121, 122] como experimentalmente [123]. Tecnológicamente estos polímeros son interesantes por sus diferentes aplicaciones, tales como el diseño de fármacos [124] o como modificadores de la viscosidad en lubricantes [125].

Esta sección consta de cuatro apartados: en el primero, se resumen las características principales del sistema, así como los detalles de las simulaciones —parámetros de simulación, tipo de interacciones que se emplean en las simulaciones, estado termodinámico del sistema, ... etc.—, y se analizan las escalas temporales significativas del sistema. En el siguiente apartado se calculan los objetos que aparecen en la Ec. (5.13) a través de la dinámica restringida, de acuerdo con las expresiones del capítulo anterior. En el tercero, se vuelve a analizar el problema del plateau, pero ahora se hace a través de la comparación

de los resultados obtenidos con la dinámica hamiltoniana original y los resultados de la dinámica restringida. Y por último, en el apartado cuarto, se comparan los resultados de las simulaciones de Dinámica Molecular con los resultados obtenidos a través de las simulaciones de DPD, con el fin de comprobar si nuestro método es consistente, es decir, la simulación de las ecuaciones de grano grueso (5.13) produce los mismos resultados que una simulación detallada del sistema.

5.2.1. Dinámica Molecular

El fundido contiene una colección de M polímeros estrella cada uno de los cuales tiene $f = 12$ brazos y $m = 6$ monómeros por brazo. Cada uno de estos brazos está conectado con el monómero central, de tal manera que el número total de monómeros por polímero es $N_m = f \times m + 1$. Las interacciones de volumen excluido entre monómeros se tienen en cuenta a través de un potencial puramente repulsivo de Lennard-Jones, conocido como potencial CWA. Las interacciones de enlace entre los eslabones de las cadenas se modelan a través de muelles lineales, es decir, $\mathbf{F}_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = -k\delta\mathbf{r} \mathbf{e}_{ij}$, donde $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/|\mathbf{r}_{ij}|$ es el vector unitario en la dirección definida por \mathbf{r}_{ij} , y $\delta\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{ij}^{eq}$, donde \mathbf{r}_{ij}^{eq} es la distancia de equilibrio y k es la constante del muelle. Los valores concretos de estos parámetros, usados en las simulaciones, se detallan en el pie de la Fig. 5.2. La fracción de volumen es $\Phi = N(\pi/6)\sigma^3/L^3$, donde L es la longitud de la caja de simulación —que es cúbica—, y $N = M \times N_m$ es el número total de monómeros en el sistema. Los resultados que presentamos en este capítulo corresponden a un estado semidiluido $\Phi = 0,1962$, y están dados en unidades de Lennard-Jones: energía, masa, longitud y unidades de tiempo son respectivamente $\epsilon = 1$, $m = 1$, $\sigma = 2,415$, $\tau = \sigma(m/\epsilon)^{1/2}$. Todas las simulaciones se han realizado en una caja periódica de tamaño $L = 76\sigma$, de manera que el número de monómeros por unidad de volumen es $n = 0,314/\sigma^3$, y en la colectividad microcanónica NVE . Hemos de destacar que se ha tenido especial cuidado en hacer que todas las simulaciones tuvieran la misma energía. Y por último, la temperatura media es $k_B T = 3,965\epsilon$.

La configuración equilibrada inicial se ha obtenido mediante una simulación de Monte Carlo, haciendo uso del modelo de fluctuación de enlace (Bond Fluctuation model) [19].

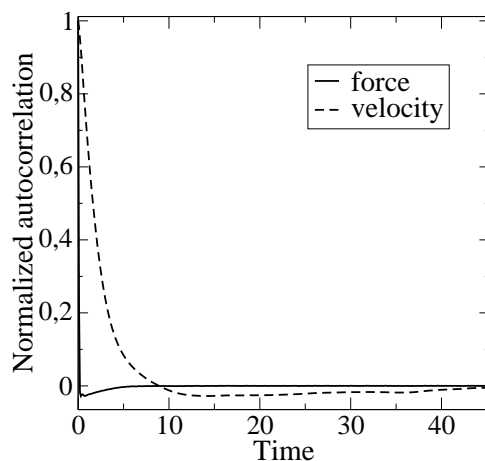


Figura 5.3: La función de autocorrelación de la velocidad del centro de masas de una molécula y la función de autocorrelación de la fuerza sobre una molécula. Se observa que estas funciones tienen tiempos de correlación característicos bien separados, y por tanto, es de esperar que la descripción de grano grueso del sistema sea Markoviana.

Para conseguir un conjunto de configuraciones iniciales independiente, ejecutamos una simulación de Dinámica Molecular suficientemente larga, y salvamos una configuración por cada tiempo difusivo transcurrido —típicamente en torno a un tiempo $(R_g^2/D)\tau$, donde $R_g = 7,64\sigma$ es el radio de giro y $D \simeq 0,08\sigma^2/\tau$ es el coeficiente de difusión—. Haciendo esto, hemos extraído 35 configuraciones, cada una de las cuales contenía un conjunto independiente de posiciones y momentos (\mathbf{R}, \mathbf{P}) de centros de masas de las moléculas. Partiendo de cada una de estas 35 configuraciones arrancó una simulación corta (1000τ) para recabar los datos necesarios de la dinámica de los centros de masas de las moléculas. Este conjunto de simulaciones cortas se ejecutó a través de la dinámica restringida discutida en el capítulo anterior (Sec. 4.3). En el siguiente apartado especificaremos cómo es esta dinámica.

Lo primero que ha de comprobarse es si existe una separación clara de escalas temporales. Para ello medimos la autocorrelación de la velocidad de los centros de masas de las moléculas —que nos dará la escala temporal de evolución de la velocidad de los centros

de masas, que es una variable relevante—, y la autocorrelación de la fuerza sobre una molécula —que nos dará una estimación de la escala temporal típica en la que la función de memoria, en la definición del coeficiente de fricción, decae—. Ambas correlaciones se muestran en la Fig. 5.3. Observando esta figura se aprecia que hay una gran diferencia en los tiempos de correlación, lo que nos hace creer que realmente las variables de centro de masas son variables lentas y, por lo tanto, que la modificación de la dinámica propuesta en el capítulo anterior (Sec. 4.3) tendrá un efecto despreciable sobre la dinámica de las variables relevantes. La razón por la que esto sucede es que las moléculas son muy masivas —están formadas por 73 átomos—, y si bien la escala temporal de las velocidades escala con la masa, no ocurre lo mismo con la escala temporal de la fuerza, que está determinada por un tiempo de colisión atómico. Nótese, no obstante, que la autocorrelación de la fuerza sobre una molécula, que es la derivada temporal del momento de la molécula, presenta una parte negativa que decae muy lentamente, en la misma escala de tiempo que la velocidad. Esta parte negativa de la autocorrelación de la fuerza es la responsable del problema del plateau, y veremos cómo desaparece al trabajar con la dinámica restringida (ver apartado 5.2.3 de esta sección).

5.2.2. Dinámica restringida

La dinámica restringida \mathcal{R} que usamos para calcular la fuerza media $\langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \rangle$ y el coeficiente de fricción $\gamma_{\mu\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{P})$ es

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{r}_{i_\mu}}{dt} &= \frac{\mathbf{p}_{i_\mu}}{m_{i_\mu}} - \frac{\mathbf{P}_\mu}{M_\mu}, \\ \frac{d\mathbf{p}_{i_\mu}}{dt} &= \mathbf{F}_{i_\mu} - \frac{m_{i_\mu}}{M_\mu} \mathbf{F}_\mu,\end{aligned}\tag{5.15}$$

donde \mathbf{P}_μ es el momento del centro de masas de la molécula μ , \mathbf{F}_{i_μ} es la fuerza total sobre el monómero i_μ y \mathbf{F}_μ es la fuerza total sobre la molécula μ . Dado que las restricciones que hacen que las posiciones y momentos de los centros de masas permanezcan constantes son

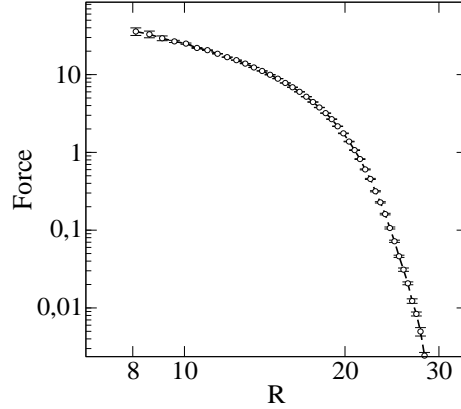


Figura 5.4: El módulo de la fuerza conservativa bajo la aproximación a pares, $\langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu} \rangle$, frente a la distancia $R_{\mu\nu}$ entre los centros de masas de dos moléculas. Las barras de error corresponden al error estándar del promedio sobre todos los pares.

lineales, los correspondientes multiplicadores de Lagrange pueden identificarse fácilmente¹, y conducen a las Ecs. (5.15). Esta dinámica conserva la energía total, deja invariantes las posiciones y momentos de los centros de masas y, además, conserva el volumen del espacio de las fases. Por todo ello esta dinámica muestrea la colectividad restringida que aparece en la definición de $\langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \rangle$ y $\gamma_{\mu\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{P})$, y los valores medios pueden calcularse como promedios temporales.

De acuerdo con la Ec. (4.22), simulando las Ecs. (5.15), se puede calcular $\langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \rangle$ como el promedio temporal de la fuerza $\mathbf{F}_{\mu\nu}$ que la molécula ν ejerce sobre la molécula μ . En principio, $\langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \rangle$ depende de las posiciones de los centros de masas \mathbf{R} de todas las moléculas. No obstante, puede ocurrir, y así lo esperamos, que la fuerza que la molécula ν ejerce sobre la molécula μ dependa únicamente de las posiciones \mathbf{R}_μ y \mathbf{R}_ν de esas dos

¹Según se muestra en el apéndice A, la dinámica restringida para las variables de centro de masas de las moléculas es:

$$\dot{\mathbf{r}}_{i_\mu} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_{i_\mu}} - \sum_\nu \lambda_\nu^R \frac{\partial \mathbf{R}_\nu}{\partial \mathbf{p}_{i_\mu}} - \sum_\nu \lambda_\nu^P \frac{\partial \mathbf{P}_\nu}{\partial \mathbf{p}_{i_\mu}} \quad \dot{\mathbf{p}}_{i_\mu} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_{i_\mu}} + \sum_\nu \lambda_\nu^R \frac{\partial \mathbf{R}_\nu}{\partial \mathbf{r}_{i_\mu}} + \sum_\nu \lambda_\nu^P \frac{\partial \mathbf{P}_\nu}{\partial \mathbf{r}_{i_\mu}},$$

donde los correspondientes multiplicadores de Lagrange son: $\lambda_\mu^P = \sum_\nu \Lambda_{\mu\nu}^{RR} \lambda_{\mu\nu}^R + \sum_\nu \Lambda_{\mu\nu}^{RP} \lambda_{\mu\nu}^P = L\mathbf{R}_\mu$ y $\lambda_\mu^R = \sum_\nu \Lambda_{\mu\nu}^{PR} \lambda_{\mu\nu}^R + \sum_\nu \Lambda_{\mu\nu}^{PP} \lambda_{\mu\nu}^P = -L\mathbf{P}_\mu$.

moléculas, y no dependa excesivamente de dónde se encuentra el resto de las moléculas. En ese caso, sería adecuada una aproximación a pares. Por argumentos de simetría —el sistema es invariante bajo traslaciones y rotaciones— la fuerza media puede expresarse como

$$\langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \rangle \approx F(R_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu}, \quad (5.16)$$

donde $F(R_{\mu\nu}) = \langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu} \rangle$, $\mathbf{e}_{\mu\nu} = (\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu)/R_{\mu\nu}$ y $R_{\mu\nu} = |\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|$. De acuerdo con esta aproximación, el módulo de la fuerza media $F(R_{\mu\nu})$ se calcula promediando $\langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu} \rangle$ sobre todos los pares μ, ν que se encuentran a una distancia determinada $R_{\mu\nu}$. El resultado se muestra en la Fig. 5.4. Nótese que es altamente improbable encontrar un par a distancias muy pequeñas. En realidad, para distancias $R_{\mu\nu}$ menores que $1,1R_g$ —el radio de giro es $R_g = 7,64\sigma$ — no disponemos de ningún dato para el valor del módulo de la fuerza. Se comprueba que la fuerza media transversal, $\langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu}^\perp \rangle$ —con $\mathbf{e}_{\mu\nu}^\perp \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu} = 0$ —, promediada sobre pares, es despreciable dentro del error estadístico. Además, se verifica que la fuerza media $\langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu} \rangle$ para un par a una distancia $R_{\mu\nu}$ es la misma, dentro de la precisión estadística con la que trabajamos, para cualquier par de moléculas que se encuentre a la misma distancia. Para verificar esto, primero se midió el error estándar de la fuerza media $\langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu} \rangle$ para un par dado μ, ν , a una distancia $R_{\mu\nu}$, y posteriormente, se promedió este error sobre todos los pares que se encontraban a esa misma distancia. Si todos los pares tienen un comportamiento análogo —en términos estadísticos— la desviación entre las estimaciones a pares de la fuerza media $\langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu} \rangle$ de pares que se encuentran a una distancia $R_{\mu\nu}$ debería estar en el rango de la barra de error de un único par. Intuitivamente, esto equivale a que todos los puntos correspondientes a pares individuales colapsan a una única curva. Se observa que esto es, en general, lo que sucede, salvo para determinados valores de la distancia, para los que se encontró que la desviación estándar del promedio sobre pares era ligeramente superior que el error estándar de un único par. Un estudio computacional previo [126] encontró que la contribución a la fuerza de las interacciones a tres cuerpos —en un sistema de tres polímeros estrella en un *buen* solvente— es sólo del 11 % respecto a la parte debida a las interacciones a pares, incluso cuando los polímeros se encuentran muy próximos entre sí.

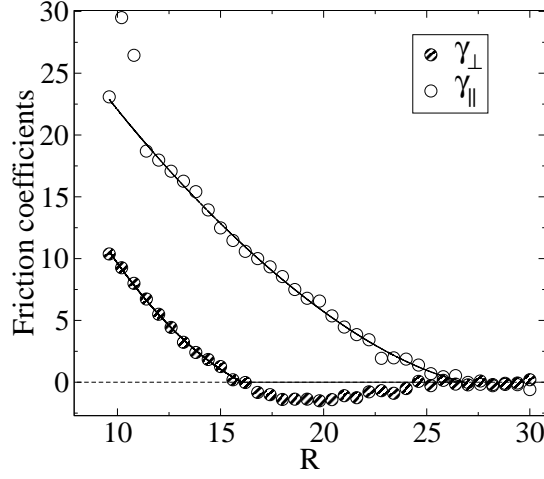


Figura 5.5: Los coeficientes de fricción γ_{\perp} y γ_{\parallel} —definidos en la Ec. (5.18)— obtenidos a partir de la simulación de las ecuaciones de la dinámica restringida. La línea continua corresponde a los siguientes ajustes: $\gamma_{\perp} = 44,67 - 4,68 R + 0,12 R^2$ para $R < 16,05$ y $\gamma_{\perp} = 0$ para $R > 16,05$, mientras que $\gamma_{\parallel} = 49,38 - 3,61 R + 0,11 R^2 - 3 \times 10^{-3} R^3 + 5 \times 10^{-5} R^4$ para $R < 26,84$ y $\gamma_{\parallel} = 0$ para $R > 26,84$.

A continuación se analizan los coeficientes de fricción $\gamma_{\mu\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{P})$. Al igual que sucedía con la fuerza efectiva, nos encontramos con el problema de calcular una función que depende de muchas variables. La hipótesis fundamental ahora es que la correlación de fuerzas sobre las moléculas μ y ν dependerá de la posición de esas dos moléculas, y no dependerá excesivamente de las posiciones del resto de las moléculas. Con esta hipótesis podemos escribir la siguiente expresión aproximada para los coeficientes de fricción

$$\gamma_{\mu\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) \approx -\gamma_{\perp}(R_{\mu\nu})(\mathbf{1} - \mathbf{e}_{\mu\nu}\mathbf{e}_{\mu\nu}^T) - \gamma_{\parallel}(R_{\mu\nu})\mathbf{e}_{\mu\nu}\mathbf{e}_{\mu\nu}^T. \quad (5.17)$$

El lado derecho de esta ecuación únicamente depende de \mathbf{R}_{μ} y \mathbf{R}_{ν} y es la forma general de escribir un tensor invariante ante la rotación en torno al eje que une las partículas μ, ν . En virtud de la Ec. (5.5) los coeficientes de fricción γ_{\perp} y γ_{\parallel} se escriben

$$\begin{aligned} \gamma_{\parallel}(R_{\mu\nu}) &= -\frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} dt \langle (\delta \mathbf{F}_{\mu}(t) \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu}) (\delta \mathbf{F}_{\nu}(0) \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu}) \rangle, \\ \gamma_{\perp}(R_{\mu\nu}) &= -\frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} dt \langle (\delta \mathbf{F}_{\mu}(t) \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu}^{\perp}) (\delta \mathbf{F}_{\nu}(0) \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu}^{\perp}) \rangle. \end{aligned} \quad (5.18)$$

De acuerdo con la hipótesis a pares, podemos promediar sobre todos los pares que se encuentran a una distancia $R_{\mu\nu}$:

$$\begin{aligned}\gamma_{\parallel}(R_{\mu\nu}) &= -\frac{1}{N_{\mu\nu}} \sum'_{\mu\nu} \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} dt \langle (\delta \mathbf{F}_{\mu}(t) \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu}) (\delta \mathbf{F}_{\nu}(0) \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu}) \rangle, \\ \gamma_{\perp}(R_{\mu\nu}) &= -\frac{1}{N_{\mu\nu}} \sum'_{\mu\nu} \frac{1}{k_B T} \int_0^{\infty} dt \langle (\delta \mathbf{F}_{\mu}(t) \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu}^{\perp}) (\delta \mathbf{F}_{\nu}(0) \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu}^{\perp}) \rangle,\end{aligned}\quad (5.19)$$

donde $\sum'_{\mu\nu}$ es la suma sobre todos aquellos pares que se encuentran a una distancia dada $R_{\mu\nu}$ y $N_{\mu\nu}$ es el número de pares a esa misma distancia. Ambas funciones, $\gamma_{\parallel}(R_{\mu\nu})$ y $\gamma_{\perp}(R_{\mu\nu})$, se muestran en la Fig. 5.5. Nótese que la fricción transversal γ_{\perp} se hace ligeramente negativa a partir de $R_{\mu\nu} \simeq 2R_g = 15,28\sigma$, antes de tender a un valor despreciable en torno a una distancia $R_{\mu\nu} \simeq 25\sigma$. La explicación más plausible de este comportamiento es la existencia de *fuerzas de depleción*, que tienden a unir dos moléculas próximas en cuanto que éstas se separan una distancia mayor que la distancia molecular media, debido al *efecto de enjaulado*². Nótese que el hecho de que γ_{\perp} presente una parte negativa —pequeña— no compromete el hecho de que la matriz de fricción, que es una matriz $3M \times 3M$, sea definida positiva —una matriz definida positiva puede en realidad tener alguno de sus elementos negativos—. El cálculo de la desviación estándar de la correlación de fuerzas, que aparece en el integrando de la Ec. (5.18), puede darnos una idea de la validez de la aproximación a pares. De nuevo se compara la desviación estándar de un único par con el error estándar promedio obtenido a través de las estimaciones de pares individuales. Nuestra hipótesis requiere que estas dos cantidades sean similares, en caso contrario, el comportamiento medio de distintos pares sería diferente de manera significativa y medible. Resultados preliminares indican que la hipótesis a pares funciona razonablemente bien excepto a cortas distancias — $R < 2R_g$ — y a tiempos cortos — $t < 0,15\tau$ —. Nótese que las fuerzas intermoleculares se descorrelacionan transcurrido un tiempo $t > 0,1\tau$. Esto sugiere una posible violación de la aproximación a pares, principalmente dentro de la región del diagrama espacio-tiempo donde tienen lugar los eventos de colisión más fuertes. En particular, los polímeros estrella considerados aquí — $f = 12$, $m = 6$ — pueden inter-

²Este efecto, denominado en inglés cage effect, aparece cuando los monómeros que constituyen una de las moléculas restringe el movimiento del resto de moléculas del fundido

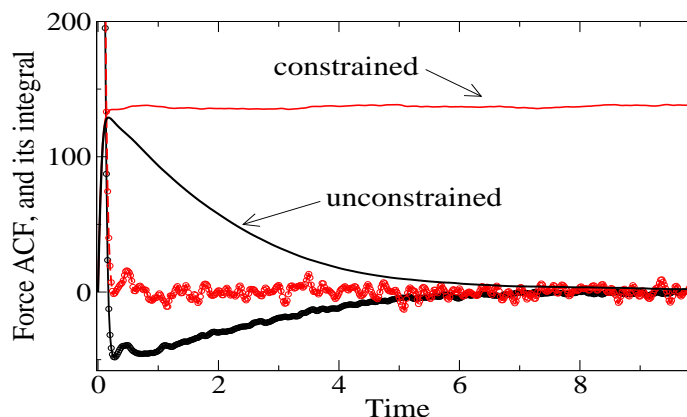


Figura 5.6: La autocorrelación de la fuerza $\langle \delta \mathbf{F}_\mu \cdot \delta \mathbf{F}_\mu(t) \rangle$ comparada con la correlación de equilibrio $\langle \delta \mathbf{F}_\mu \cdot \delta \mathbf{F}_\mu(t) \rangle_{\text{eq}}$ —es decir, calculada con la Dinámica Molecular—. Además se muestran sus integrales temporales. La Dinámica Molecular no tiene un valor de plateau bien definido, mientras que la dinámica restringida permite definir inequívocamente un valor del coeficiente de fricción.

penetrarse — $R_{\mu\nu} < 2R_g$ —, y dado el presente estado termodinámico $\Phi = 0,2$, sus brazos pueden alcanzar distancias relativamente alejadas de sus centros. Esto conlleva que una molécula cuyo centro de masas se encuentre relativamente alejado de los centros de masas de dos moléculas cualesquiera contribuye al valor que toma la fuerza entre dicho par de moléculas.

5.2.3. Comparación entre dinámica molecular y dinámica restringida

En la Fig. 5.6 se compara la integral temporal de la autocorrelación de la fuerza calculada a través de la dinámica restringida con la calculada a través de la dinámica hamiltoniana original. Se observa que la dinámica restringida origina una función de correlación cuya integral temporal tiene un valor de plateau bien definido, mientras que la dinámica molecular no. Ambas dinámicas producen idénticos resultados a tiempos cortos. Sin embargo, la justificación de un valor bien definido de la matriz de fricción —con una integral temporal independiente del límite superior de integración— sólo se consigue con la dinámica

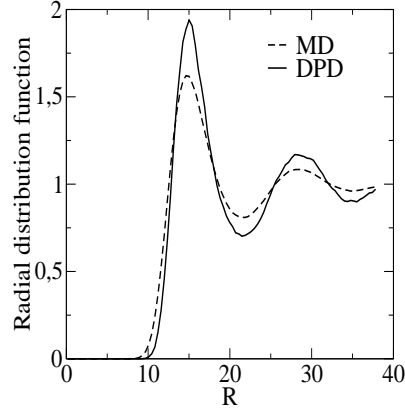


Figura 5.7: Comparación entre la predicción Markoviana —DPD— y el resultado de simulación de Dinámica Molecular —MD— para la función de distribución radial de los centros de masas de las moléculas.

restringida.

5.2.4. Comparación entre las simulaciones de Dinámica Molecular y las simulaciones de DPD

El primer problema que hemos de resolver es que no disponemos de datos para el valor de la fuerza efectiva a distancias pequeñas, como se puede ver en la Fig. 5.4. Hemos extrapolado esta fuerza a una función acampanada en el rango $R_{\mu\nu} < 8\sigma$, y hemos comprobado a través de las simulaciones de DPD que los resultados son bastante insensibles al valor que toma esta función en el origen. Esto se debe a que las partículas DPD apenas visitan aquellas distancias cortas que apenas son exploradas por los centros de masas de las moléculas en las simulaciones de Dinámica Molecular. Al igual que en el caso de la fuerza efectiva, tampoco disponemos de datos para el valor de los coeficientes de fricción a distancias pequeñas (véase Fig. 5.5). Y, de nuevo, hemos comprobado que los valores específicos extrapolados de los coeficientes de fricción no afectan a los resultados.

Las fuerzas estocásticas usadas en las simulaciones de DPD se detallan en el apéndice B. Nótese que para obtener la amplitud $B_{\mu\alpha}(\mathbf{R})$ de las fuerzas estocásticas sería necesario

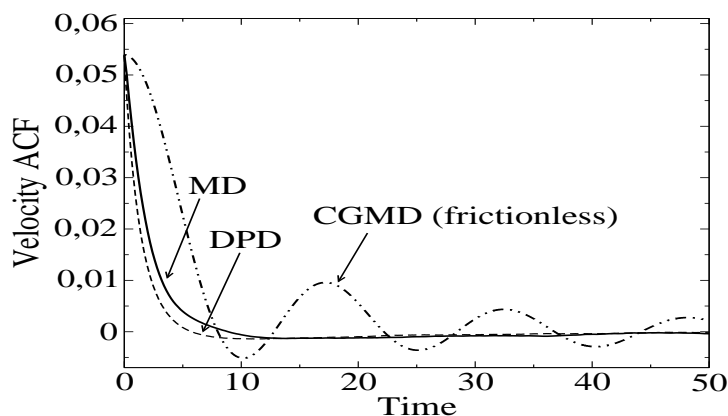


Figura 5.8: La función de autocorrelación de la velocidad de los centros de masas de las moléculas calculada con Dinámica Molecular —MD—, con Dinámica de Partículas Disipativas —DPD—, y con Dinámica Molecular de Grano Grueso —CGMD—.

calcular la raíz cuadrada —en sentido matricial— de la matriz de fricción $3M \times 3M$, de acuerdo con el Teorema de Fluctuación-Disipación (Ec. (5.14)). En general, esta es una tarea muy costosa desde un punto de vista computacional. Sin embargo, cuando las fuerzas son a pares, es posible encontrar una formulación sencilla de las fuerzas estocásticas, que no es más que una generalización de las fuerzas utilizadas usualmente en la DPD. No obstante, esta formulación requiere que los coeficientes γ_{\perp} y γ_{\parallel} sean positivos. Es por este motivo que hemos aproximado el coeficiente $\gamma_{\perp}(R_{\mu\nu})$ por una función estrictamente positiva —obtenida al anular los valores de $\gamma_{\perp}(R_{\mu\nu})$ que son negativos— en el modelo DPD.

Los observables seleccionados para comparar los resultados de las simulaciones de Dinámica Molecular con los resultados de las simulaciones de DPD son la función de distribución radial y la función de autocorrelación de la velocidad de los centros de masas. El primero de estos observables proporciona información sobre las propiedades estáticas del sistema, mientras que el segundo proporciona información sobre sus propiedades dinámicas. En la Fig. 5.7 la comparación entre la función de distribución de pares calculada a través de una simulación de Dinámica Molecular, y calculada a través de una simulación de DPD —Ec.

(5.13)— muestra un acuerdo moderado. Se observa que la fuerza efectiva, calculada bajo la aproximación a pares, proporciona un acuerdo razonable, aunque no perfecto, entre ambas simulaciones. El origen de estas discrepancias creemos se encuentra, tal y como discutimos en el apartado anterior, en el hecho de que la hipótesis a pares no se satisface a determinadas distancias.

Para las propiedades estáticas, como la función de distribución radial de los centros de masas —que se muestra es la Fig. 5.7—, una simulación de DPD y una simulación molecular de grano grueso (CGMD) producen resultados idénticos. Una simulación CGMD se define como el resultado de hacer cero la fricción —y, consecuentemente, la fuerza estocástica— en las Ecs. (5.13). La Fig. 5.8 muestra la función de autocorrelación de la velocidad de los centros de masas calculada a través de MD —línea continua—, junto con la calculada a través de DPD —línea discontinua—, y con la calculada a través de CGMD —línea punteada—. El acuerdo entre los resultados de MD y DPD es bastante bueno. Como se observa en la Fig. 5.8, la simulación CGMD —basada únicamente en potenciales efectivos— produce resultados que no tienen sentido físico. Es necesario introducir también la disipación —que es inherente a cualquier proceso de granulación— para obtener resultados realistas a partir de una simulación de grano grueso. Este es un mensaje importante a recordar (véase la Ref. [127]).

5.3. Discusión

En este capítulo hemos derivado la ecuación diferencial estocástica (4.9) para los centros de masas de macromoléculas isotropas, tales como polímeros estrella fundidos, partiendo de la dinámica microscópica —véase Ec. (5.13)—. Hemos identificado la dinámica restringida, y hemos obtenido expresiones exactas —(5.5) y (5.10)— para los objetos que aparecen en la Ec. (5.13). Ahora bien, estos objetos —a saber, la fuerza efectiva y los coeficientes de fricción— dependen, en general, del conjunto global de variables relevantes de forma no trivial. Desde un punto de vista teórico, el método basado en el cálculo previo de estos objetos a través de dinámica restringida es muy robusto puesto que no se basa en suposiciones adicionales acerca de la forma funcional de estos objetos. Desde un punto de

vista computacional, sin embargo, esto puede ser un problema, pues es necesario muestrear el espacio multidimensional de las variables relevantes. En el caso de los polímeros estrella, para cada configuración de M moléculas tendríamos un conjunto diferente de fuerzas efectivas y coeficientes de fricción, lo que hace que el método sea inviable en la práctica. La forma en que sorteamos este problema en el presente trabajo es a través de la hipótesis a pares: se supone que la forma funcional de los coeficientes que aparecen en la ecuación diferencial estocástica es (5.16) y (5.17). Hemos llevado a cabo un análisis estadístico en el que comparamos la desviación estándar de la media sobre pares de las magnitudes $\langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \rangle$ y $\gamma_{\mu\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{P})$ con el error estándar de un único par. Si todos los pares tienen un comportamiento análogo, la desviación entre las estimaciones a pares debe estar en el rango de la barra de error de un único par. Los resultados de dicho estudio muestran que la hipótesis a pares funciona razonablemente bien, al menos para ciertos rangos de la distancia y del tiempo.

Las discrepancias entre las simulaciones de DPD y las simulaciones de MD hemos de atribuir las exclusivamente a la aproximación a pares, puesto que la aproximación Markoviana se satisface adecuadamente —tal como vimos en el apartado 5.2.3.

Una forma de obtener los coeficientes (5.5) y (5.10) sin recurrir al método del cálculo previo, que no utiliza ninguna aproximación esencial, es calcular sobre la marcha estos coeficientes. Este procedimiento se inscribe en el marco del método Multiescala Heterogéneo, [86, 87, 88] y equivale a hacer lo siguiente: dado el estado actual de las variables relevantes $\alpha(t)$, se efectúa una simulación corta de dinámica restringida para calcular el valor de los coeficientes en la ecuación diferencial estocástica para $\alpha(t)$; estos valores se utilizan a continuación para avanzar las variables relevantes un paso de tiempo macroscópico, esto es, se calcula $\alpha(t + \Delta t)$, y se repite de nuevo el proceso. De esta forma obtenemos un método que reduce el coste computacional, ya que las funciones multidimensionales de la teoría se calculan sólo para determinados valores de las variables de grano grueso.

Capítulo 6

La cadena de átomos de Lennard-Jones vista bajo la teoría de Zwanzig

Los resultados obtenidos para los polímeros estrella nos sugirieron analizar de nuevo la cadena lineal de átomos de Lennard-Jones, pero ahora, bajo el prisma de la metodología expuesta en el capítulo 4, que permite generar la dinámica proyectada y formalizar la aproximación Markoviana. Sin embargo hemos comprobado que para situaciones próximas al equilibrio el proyector de Zwanzig proporciona similares resultados a los obtenidos con el proyector de Mori.

6.1. Introducción

La teoría de Mori es lineal y por tanto se espera un decaimiento exponencial de las correlaciones de las variables de grano grueso. La teoría de Zwanzig, sin embargo, es una teoría no lineal, en el sentido de que los coeficientes de transporte son funciones de las variables de grano grueso. En la descripción de grano grueso de la cadena de osciladores el coeficiente de fricción depende de las posiciones de las partículas mesoscópicas. Podría ocurrir que esa dependencia tuviera un efecto en el comportamiento de las variables de grano grueso. Recordemos que en la descripción de grano grueso de una cadena unidimensional

de átomos de Lennard-Jones efectuada en el capítulo 3 había efectos no Markovianos, representados por un término de memoria $\delta\tilde{\mathbf{C}}(t)$ que aparece en la matriz de memoria $\tilde{\mathbf{C}}(t)$. Estos efectos de memoria se originan por la persistencia de ondas sonoras en el sistema. Pese a esto, una descripción Markoviana del sistema era capaz de reproducir las escalas temporales de las variables de grano grueso. Veremos ahora qué se obtiene al trabajar con la metodología del capítulo 4.

Consideraremos de nuevo una cadena unidimensional compuesta por N átomos de igual masa m , que interactúan a través de un potencial de Lennard-Jones de alcance $r_c = 2,5\sigma$, de densidad $\rho = 0,89m\sigma^{-3}$ y a una temperatura $T = 0,6\epsilon/k_B$. Ahora, sin embargo, vamos a considerar condiciones de contorno periódicas, puesto que de esta forma el momento total del sistema se conserva. En el capítulo 3 trabajábamos con paredes debido a que la matriz de varianzas (X_μ, X_ν) , tal y como se define en el formalismo de Mori, no es invertible en caso de trabajar con condiciones de contorno periódicas. Hemos de decir que los resultados presentados en el capítulo 3 corresponden a *blobs* situados en el centro de la cadena, suficientemente alejados de las paredes, y que por lo tanto los resultados de ambas descripciones son comparables.

6.2. La dinámica de las variables de grano grueso

Las variables de grano grueso que describen el estado mesoscópico del sistema son

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_\mu &= \frac{1}{n} \sum_{i_\mu \in \mathfrak{R}_\mu} \mathbf{r}_{i_\mu}, \\ \mathbf{P}_\mu &= \sum_{i_\mu \in \mathfrak{R}_\mu} \mathbf{p}_{i_\mu}, \end{aligned} \tag{6.1}$$

donde \mathfrak{R}_μ es el conjunto formado por los índices de los átomos que constituyen el cúmulo μ , \mathbf{r}_{i_μ} y \mathbf{p}_{i_μ} son la coordenada y el momento de un determinado átomo dentro del cúmulo μ respectivamente. Nótese que la posición del centro de masas se define ahora en función de las coordenadas de los átomos de la cadena, medidas desde el origen de coordenadas, en lugar de hacerlo en función de las desviaciones respecto a las posiciones de equilibrio

de los átomos en la red. Ambas variables, \mathbf{R}_μ , \mathbf{X}_μ se relacionan a través de la ecuación¹ $\mathbf{X}_\mu = \mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\mu^{eq}$. La ecuación general de Zwanzig (4.9) particularizada a las variables relevantes (6.1) se reduce a

$$\begin{aligned}\frac{d\mathbf{R}_\mu}{dt} &= \frac{\mathbf{P}_\mu}{nm}, \\ \frac{d\mathbf{P}_\mu}{dt} &= \langle \mathbf{F}_\mu \rangle - \gamma_{\mu\nu} \frac{\mathbf{P}_\nu}{nm} + k_B T \frac{\partial \gamma_{\mu\nu}}{\partial \mathbf{P}_\nu} + \tilde{\mathbf{F}}_\mu.\end{aligned}\quad (6.2)$$

El coeficiente de fricción se define como

$$\gamma_{\mu\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle \delta \mathbf{F}_\mu \exp\{t\mathcal{R}\} \delta \mathbf{F}_\nu \rangle, \quad (6.3)$$

donde $\delta \mathbf{F}_\mu = \mathbf{F}_\mu - \langle \mathbf{F}_\mu \rangle$ y \mathbf{F}_μ es la fuerza total que actúa sobre el cúmulo μ . Para obtener esta ecuación se ha tenido en cuenta que la función entropía para este sistema se escribe

$$S(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = S_0 - \frac{1}{T} V(\mathbf{R}) - \frac{1}{T} \sum_\mu \frac{|\mathbf{P}_\mu|^2}{2nm}, \quad (6.4)$$

donde S_0 es una constante y $V(\mathbf{R})$ es el denominador potencial efectivo definido por

$$V(\mathbf{R}) \equiv -k_B T \ln \int dz \frac{1}{\mathcal{Q}} \exp\{\beta\phi(z)\} \prod_\mu \delta(\mathbf{R}_\mu(z) - \mathbf{R}_\mu), \quad (6.5)$$

que satisface

$$-\frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_\mu} = \langle \mathbf{F}_\mu \rangle. \quad (6.6)$$

Si utilizamos condiciones de contorno periódicas, la matriz de fricción verifica que $\sum_\mu \gamma_{\mu\nu} = 0$, y en consecuencia, la fuerza disipativa en la Ec. (6.2) se escribe

$$\sum_\nu \frac{\gamma_{\mu\nu}}{nm} (\mathbf{P}_\mu - \mathbf{P}_\nu). \quad (6.7)$$

Nótese que la dinámica que se obtiene es idéntica a la que se obtuvo para los polímeros estrella. Aunque estamos en una dimensión hemos utilizado notación vectorial, así pues se trata de vectores que tienen una única componente.

¹ \mathbf{X}_μ es la variable de posición de centro de masas que se escogió en el capítulo 3 como una de las variables de grano grueso para describir la cadena de átomos de Lennard-Jones a nivel mesoscópico, que es función de las desviaciones respecto a las posiciones de equilibrio de los átomos en la cadena.

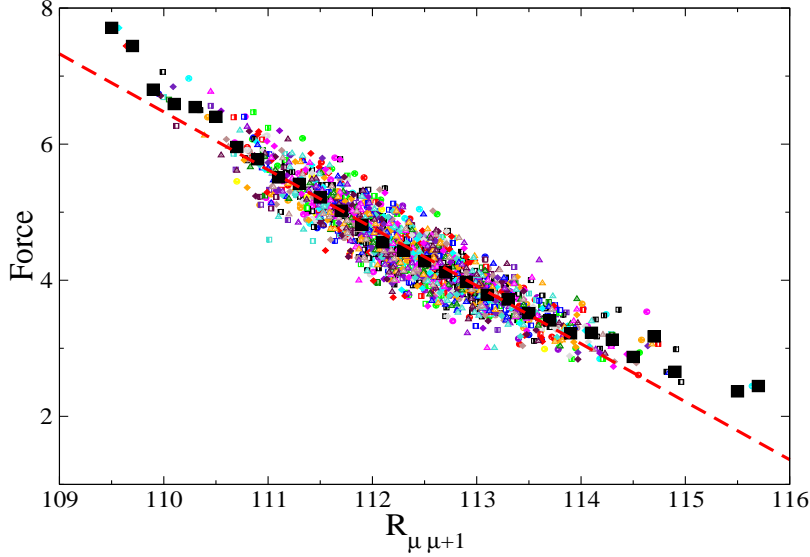


Figura 6.1: Módulo de la fuerza media que el cúmulo μ ejerce sobre el cúmulo $\mu + 1$, cuando estos se encuentran separados una distancia $R_{\mu\mu+1}$. También se muestra el promedio sobre todos los pares separados por una misma distancia —cuadrados rellenos de mayor tamaño—. El ajuste lineal se señala con la línea discontinua.

6.3. Resultados de las simulaciones de dinámica restringida

La dinámica restringida \mathcal{R} que permite calcular la fuerza media $\langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \rangle$ y el tensor de fricción $\gamma_{\mu\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{P})$ es²

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_{i_\mu}}{dt} &= \frac{\mathbf{p}_{i_\mu}}{m} - \frac{\mathbf{P}_\mu}{nm}, \\ \frac{d\mathbf{p}_{i_\mu}}{dt} &= \mathbf{F}_{i_\mu} - \frac{\mathbf{F}_\mu}{n}, \end{aligned} \quad (6.8)$$

donde \mathbf{P}_μ es el momento del centro de masas del cúmulo μ , \mathbf{F}_{i_μ} es la fuerza total sobre el átomo i_μ y \mathbf{F}_μ es la fuerza total sobre el cúmulo μ . De nuevo hemos de recurrir a la aproximación a pares para calcular la fuerza media y el coeficiente de fricción, de modo

²Nótese que la dinámica definida en la Ec. (6.8) es análoga a la que utilizábamos en el caso de los polímeros estrella.

que supondremos que

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \rangle &\approx F(R_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu}, \\ \gamma_{\mu\nu}(\mathbf{R}, \mathbf{P}) &\approx \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle (\delta \mathbf{F}_\mu(t) \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu}) (\delta \mathbf{F}_\nu(0) \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu}) \rangle \end{aligned} \quad (6.9)$$

donde $\mathbf{F}(R_{\mu\nu}) = \langle \mathbf{F}_{\mu\nu} \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu} \rangle$, $\mathbf{e}_{\mu\nu} = (\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu)/R_{\mu\nu}$, $R_{\mu\nu} = |\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|$. De acuerdo con esta aproximación, podemos promediar sobre todos los pares μ, ν que se encuentran a una distancia $R_{\mu\nu}$. Por ejemplo, el coeficiente de fricción se calcula a través de la siguiente suma:

$$\gamma(R_{\mu\nu}) = \frac{1}{N_{\mu\nu}} \sum'_{\mu\nu} \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle (\delta \mathbf{F}_\mu(t) \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu}) (\delta \mathbf{F}_\nu(0) \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu}) \rangle, \quad (6.10)$$

donde de nuevo $\sum'_{\mu\nu}$ es la suma sobre todos aquellos pares que se encuentran a una distancia dada $R_{\mu\nu}$ y $N_{\mu\nu}$ es el número de pares a esa misma distancia. Se ha comprobado que la fuerza media cumple que

$$\langle \mathbf{F}_{\mu\mu \pm k} \rangle = 0 \quad \forall k > 1. \quad (6.11)$$

El módulo de la fuerza media se calcula promediando sobre todos los pares $\mu, \mu + 1$ que se encuentran a una misma distancia $R_{\mu\mu+1}$. Para verificar la aproximación a pares, en la Fig. 6.1 se pinta, para distintos pares $\mu, \mu + 1$ de cúmulos en el sistema, el valor del promedio restringido $\langle \mathbf{F}_{\mu\mu+1} \cdot \mathbf{e}_{\mu\mu+1} \rangle$ frente a la distancia $R_{\mu\mu+1}$ de los centros de masas de esos mismos pares. Si la aproximación a pares es adecuada, todos los puntos deberían colapsar a una misma curva. En la Fig. 6.1 se observa que la aproximación a pares es razonablemente buena; se observa que los valores de los pares individuales colapsan, dentro de un margen de error razonable para el estado termodinámico considerado, a una única curva. Nótese que existen determinados valores de la distancia $R_{\mu\mu+1}$ para los que la probabilidad de encontrar un par $\mu, \mu + 1$ es muy pequeña; la mayoría de los valores del promedio restringido $\langle \mathbf{F}_{\mu\mu+1} \cdot \mathbf{e}_{\mu\mu+1} \rangle$ de los diferentes pares se encuentra en el rango que va desde $R_{\mu\mu+1} \approx 110,5\sigma$ hasta $R_{\mu\mu+1} \approx 114\sigma$. Los cúmulos, para la temperatura $T = 0,6$ en unidades reducidas, oscilan, con pequeña amplitud, alrededor de sus posiciones de equilibrio —como corresponde al hecho de que las ecuaciones dinámicas en el nivel mesoscópico coinciden con las ecuaciones para una cadena de osciladores acoplados de

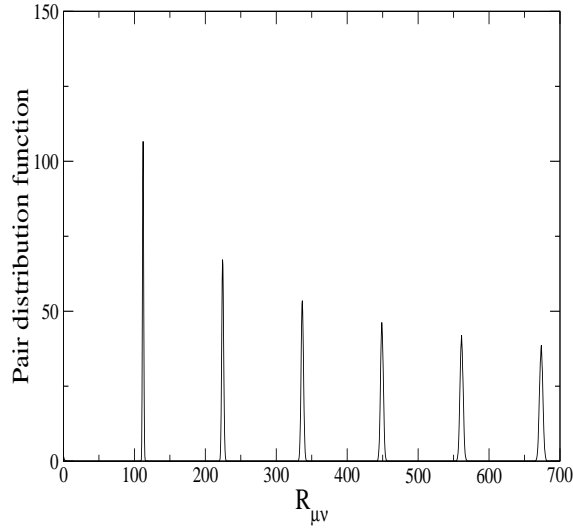


Figura 6.2: Función de distribución de pares de los centros de masas de los cúmulos para una temperatura $T = 0,6$ en unidades reducidas —idénticas a las empleadas en el capítulo 3—.

masa nm , amortiguados y estocásticamente forzados—. Esto se observa también en la Fig. 6.2, donde se representa la función de distribución de pares para los centros de masas de los cúmulos. También se muestra en la Fig. 6.1 el promedio sobre todos los pares, esto es, el módulo de la fuerza media sobre todos los pares $\mu, \mu + 1$ que se encuentran a una misma distancia $R_{\mu\nu}$ —se marca con cuadrados rellenos de mayor tamaño—. Estos puntos pueden ajustarse bastante bien por una recta de ecuación³: $0,852(117,6 - R_{\mu\mu+1})$. Es decir que la fuerza entre *blobs* vecinos es de la forma $F(R_{\mu\mu+1}) = F_0(R_{\mu\mu+1}^{eq} - R_{\mu\mu+1})$. El valor que obtenemos para $R_{\mu\mu+1}^{eq}$ difiere en un 5 % del valor que se infiere de la función de distribución de pares para los centros de masas de los *blobs*. La diferencia que obtenemos para este valor se debe a la aproximación a pares, de alguna manera esto nos da una medida de la validez de la aproximación a pares para este modelo. Antes de analizar los resultados obtenidos para el coeficiente de fricción, vamos a analizar los resultados obtenidos para la autocorrelación de las fuerzas calculada con la dinámica restringida (6.8). En la Fig. 6.3 se compara la autocorrelación de la fuerza $\langle \delta \mathbf{F}_\mu \cdot \delta \mathbf{F}_\mu(t) \rangle$ con la

³El ajuste se ha realizado utilizando únicamente los puntos correspondientes a distancias que se encuentran entre los valores $R_{\mu\mu+1} \approx 110,5\sigma$ y $R_{\mu\mu+1} \approx 114\sigma$.

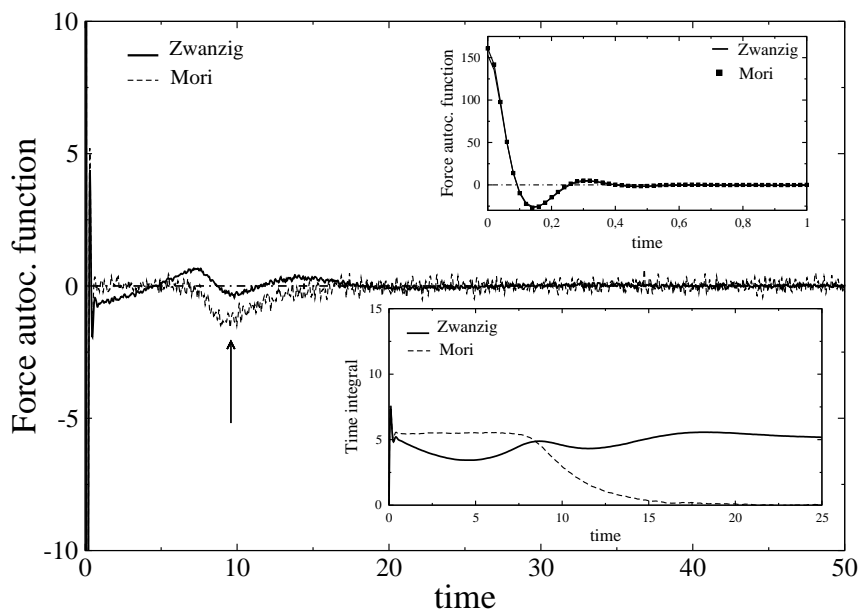


Figura 6.3: Comparación entre $\langle \delta \mathbf{F}_\mu \cdot \delta \mathbf{F}_\mu(t) \rangle$ obtenida con la dinámica restringida —Zwanzig— y $C_{\mu\mu} = \langle \mathbf{F}_\mu \cdot \mathbf{F}_\mu(t) \rangle_{eq}$ obtenida con la dinámica hamiltoniana original —Mori—. La flecha señala el tiempo para el que ocurre el *bump sónico*. También se muestra la integral temporal de ambas correlaciones.

correlación de equilibrio $C_{\mu\mu}(t)$ que se obtuvo en el capítulo 3 con Dinámica Molecular. Se observa que el comportamiento a tiempos cortos de $\langle \delta \mathbf{F}_\mu \cdot \delta \mathbf{F}_\mu(t) \rangle$ coincide exactamente con el comportamiento de $C_{\mu\mu}(t)$. Para tiempos alrededor del *bump sónico* tiene un valor no nulo. Esto revela que el núcleo de memoria tiene una componente que evoluciona en la escala temporal de las variables de grano grueso. También se muestra en la Fig. 6.3 la integral temporal de la autocorrelación de la fuerza sobre uno cualquiera de los cúmulos. El comportamiento de $\langle \delta \mathbf{F}_\mu \cdot \delta \mathbf{F}_\mu(t) \rangle$ para tiempos que coinciden con el tiempo sónico hace que la integral de la autocorrelación $\langle \delta \mathbf{F}_\mu \cdot \delta \mathbf{F}_\mu(t) \rangle$ no sea constante en el tiempo, hasta pasado el tiempo sónico. Transcurrido este tiempo, la integral se hace constante, coincidiendo dicha constante con el valor de plateau que obteníamos en el caso de Mori (véase el capítulo 3). Esto se debe a que nos encontramos en una situación próxima al equilibrio, para la que los proyectores de Zwanzig y de Mori producen idénticos resultados.

El cálculo de las correlaciones entre diferentes pares μ, ν muestra que

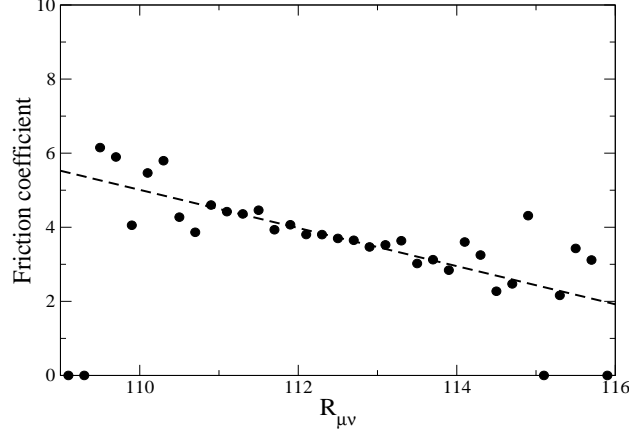


Figura 6.4: Coeficiente de fricción obtenido a partir de la simulación de las ecuaciones de la dinámica restringida y calculado según la Ec. (6.10). La línea discontinua corresponde al ajuste $\gamma = 61,649 - 0,5149R_{\mu\nu}$ que se utiliza en la simulación de DPD.

$$\langle \delta \mathbf{F}_{\mu} \cdot \delta \mathbf{F}_{\mu+k}(t) \rangle \approx 0 \quad \forall k > 1, \quad (6.12)$$

de manera que el coeficiente de fricción en la Ec. (6.9) entre pares que no son vecinos es despreciable. En la Fig. 6.4 se muestra el coeficiente de fricción $\gamma(R_{\mu\nu})$, calculado según la Ec. (6.10), junto con el ajuste que se ha utilizado para realizar las simulaciones de DPD. Al igual que hicimos con la fuerza efectiva, el ajuste para el coeficiente de fricción se ha obtenido teniendo en cuenta los puntos correspondientes a las distancias comprendidas entre $R_{\mu\mu+1} \approx 110,5\sigma$ y $R_{\mu\mu+1} \approx 114\sigma$. Se observa que aunque el coeficiente de fricción depende de las posiciones de los centros de masas de los *blobs*, los valores que alcanza están muy próximos al valor que encontramos con el proyector de Mori. Por último, la Fig. 6.5 muestra la comparación entre los resultados de la simulación DPD⁴ —predicción Markoviana— y los resultados obtenidos con Dinámica Molecular para la autocorrelación

⁴En el capítulo 3 la predicción Markoviana se obtuvo a través de la expresión analítica para la correlación de momentos de los cúmulos (3.32). Aquí, sin embargo, hemos realizado una simulación de DPD, eligiendo la fuerza estocástica $\tilde{\mathbf{F}}_{\mu\nu} = (2k_B T \gamma(R_{\mu\nu}))^{1/2} dW_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}$, donde $dW_{\mu\nu} = dW_{\nu\mu}$ son los incrementos independientes del proceso de Wiener, que satisfacen la regla de cálculo mnemotécnica $dW_{\mu\mu'} dW_{\nu\nu'} = (\delta_{\mu\nu} \delta_{\mu'\nu'} + \delta_{\mu\nu'} \delta_{\nu\mu'}) dt$.

de las fuerzas sobre los cúmulos. De nuevo se observa que una descripción Markoviana

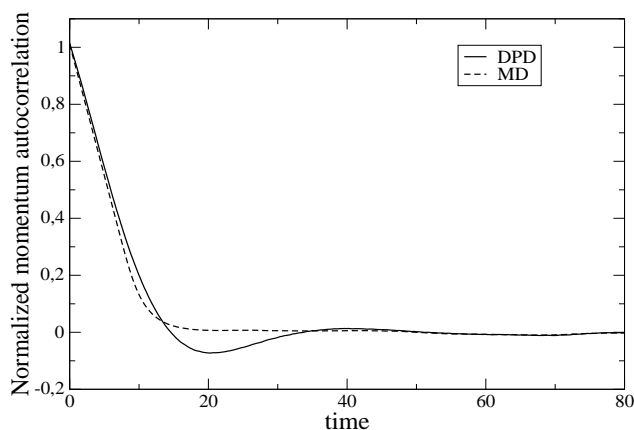


Figura 6.5: Función de autocorrelación de los momentos de los cúmulos normalizada calculada con DPD y con MD. El tamaño de *blob* es $n = 100$.

del sistema es capaz de reproducir correctamente las escalas temporales de las variables de grano grueso.

6.4. Discusión

En este capítulo hemos generado la dinámica proyectada en el nivel mesoscópico de las variables de centro de masas de *blobs* para una cadena de átomos de Lennard-Jones idéntica a la que aparece en el capítulo 3. Los resultados que hemos obtenido no son muy relevantes ya que coinciden con los que obtuvimos en el capítulo 3, en el que trabajamos con el operador de Mori. Esto se debe a que cuando trabajamos con situaciones próximas al equilibrio la teoría de Zwanzig produce los mismos resultados que la teoría de Mori, a pesar de que la teoría de Zwanzig es no lineal. A diferencia, sin embargo, de lo que sucede en el caso de la teoría de Mori, con la metodología de Zwanzig y con la dinámica restringida es más sencillo percibir cuando la aproximación Markoviana es una buena aproximación para un sistema concreto. Basta con que analicemos el comportamiento de la autocorrelación de las fuerzas de grano grueso calculada a través de la dinámica restringida. En particular para este sistema, es suficiente observar los resultados que se

muestran en la Fig. 6.3. Comparando estos resultados con los obtenidos en el caso de los polímeros estrella se observa claramente que en este caso la matriz de memoria tiene una contribución cuya escala temporal coincide con la escala temporal de las variables de grano grueso, de manera que una descripción Markoviana no es, estrictamente hablando, adecuada.

Capítulo 7

Conclusiones y líneas abiertas

Hemos analizado dos sistemas físicos diferentes al nivel de descripción de *blobs*: una cadena lineal de osciladores y un sistema constituido por un conjunto de polímeros estrella. El primero de estos sistemas se estudió con el objetivo de aclarar la metodología necesaria para realizar adecuadamente un proceso de *coarse-grained*.

Los principales resultados y aportaciones de esta tesis pueden resumirse en los siguientes puntos:

- La cadena lineal de osciladores se ha abordado con los proyectores de Mori y Zwanzig, y en ambos casos se han obtenido resultados similares. En este sistema hay efectos no Markovianos pequeños, pero perceptibles, debido a la propagación de ondas de sonido. Se observa, sin embargo, que estos efectos de memoria se reducen significativamente a medida que la temperatura del sistema aumenta.
- El segundo sistema, constituido por una colección de polímeros estrella, se ha elegido porque se trata de moléculas isotropas, lo que hace adecuada una descripción de grano grueso basada en un único *blob*. El proceso de granulación se ha llevado a cabo a través de la metodología de Zwanzig. El avance metodológico que hemos realizado con este estudio ha sido refinar el argumento que hay detrás de la hipótesis Markoviana. A través de la descripción de grano grueso basada en *blobs* de este sistema hemos demostrado que los centros de masas de las moléculas se mueven con las ecuaciones de la DPD, lo que constituye una pieza de conocimiento muy valio-

sa. Las ecuaciones de la DPD permiten modelar el comportamiento hidrodinámico del sistema con fluctuaciones térmicas y en este caso, debido a que las fuerzas que aparecen en el modelo se han obtenido a partir de la información microscópica, no presentan los problemas que presentaban las ecuaciones en el modelo original. En este caso conocemos con precisión el rango de las escalas espacio temporales que describen las partículas DPD y los coeficientes de transporte pueden determinarse a partir de Dinámica Molecular. A través de esta descripción hemos podido también demostrar que la fuerza de fricción es esencial para explicar las propiedades dinámicas de estos sistemas. El mensaje importante es que los potenciales de grano grueso son sólo una parte de la historia del proceso de granulación.

Algunas líneas abiertas que quedan en este trabajo son:

- Los coeficientes que aparecen en la ecuación estocástica que hemos obtenido para las variables de centro de masas de las macromoléculas, en el formalismo de Zwanzig, dependen, en general, de todas las variables de manera no trivial. Esto obliga a manejar funciones de muchas variables, lo cual no es en absoluto sencillo. La manera en que hemos sorteado este problema en esta tesis es a través de la aproximación a pares. Sin embargo, es necesario realizar avances metodológicos para resolver este problema de la multidimensionalidad de las funciones que aparecen en la teoría. En este sentido sería interesante estudiar cómo podrían expresarse los objetos que aparecen en las ecuaciones de evolución de las variables de grano grueso (véase la Eq. (5.13)) como funciones de la densidad local de moléculas de grano grueso, que es función de las posiciones de los centro de masas de las moléculas. El potencial a pares que hemos obtenido en el capítulo 5 depende del estado termodinámico del sistema, pues los invariantes dinámicos fijan dicho estado. Si de alguna manera somos capaces de capturar efectos de densidad local, el potencial efectivo no dependería tanto del estado termodinámico. En este sentido se habla de transferibilidad de los potenciales [128]. En concreto en [129] se introduce una clase de potenciales suaves dependientes de la densidad local para el modelado de fluidos simples y complejos

que permiten entender las propiedades estructurales y termodinámicas del modelo.

- Una extensión natural de este trabajo es explorar la Markovianidad de una descripción basada en *blobs* de un sistema de osciladores en dos dimensiones. Nos parece que este sistema podría ser un buen candidato para estudiar determinados tipos de membranas, como las membranas lipídicas polimerizadas. Recientemente [130, 131, 132] se ha descubierto la membrana más delgada imaginable. Esta membrana consiste en una única capa de átomos de carbono densamente empaquetados en una red cristalina en forma de panal de abeja. Esta membrana se denomina *graphene*. Nos parece interesante estudiar cuál sería el procedimiento de grano grueso adecuado para describir algunas de las propiedades mecánicas de este material bidimensional.
- También en el sentido de explorar la Markovianidad de la cadena de osciladores en más dimensiones, nos parece que sería interesante estudiar un polímero lineal en tres dimensiones. En este caso cabe la posibilidad de que fuera necesario introducir potenciales a tres cuerpos, dado que los ángulos de torsión puede que tengan importancia en la dinámica del polímero.

Apéndice A

Cómo obtener el operador de la dinámica restringida

Hemos dicho que un candidato natural a desempeñar el papel de operador \mathcal{R} es el operador que se obtiene a partir de las ecuaciones de Hamilton originales (2.7) sin más que añadir la restricción $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t)) = \boldsymbol{\alpha}$. Cuando esta restricción es exacta y lineal en los momentos, la dinámica restringida se obtiene a partir del principio de Hamilton, dando como resultado las ecuaciones

$$\begin{aligned}\dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} - \lambda_\mu \frac{\partial A^\mu}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} + \lambda_\mu \frac{\partial A^\mu}{\partial q_i},\end{aligned}\tag{A.1}$$

donde la suma sobre el índice repetido μ está implícita. Aquí, los parámetros λ_μ representan los multiplicadores de Lagrange adecuados que aseguran que $\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t)) = \boldsymbol{\alpha}$. Por construcción, $A^\mu(q, p)$ son invariantes dinámicos de la dinámica (A.1),

$$\begin{aligned}0 &= \frac{d}{dt} A^\mu(q(t), p(t)) \\ &= \frac{\partial A^\mu}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial A^\mu}{\partial p_i} \dot{p}_i = \frac{\partial A^\mu}{\partial q_i} \left[\frac{\partial H}{\partial p_i} - \lambda_\nu \frac{\partial A^\nu}{\partial p_i} \right] - \frac{\partial A^\mu}{\partial p_i} \left[\frac{\partial H}{\partial q_i} - \lambda_\nu \frac{\partial A^\nu}{\partial q_i} \right].\end{aligned}\tag{A.2}$$

Nótese que esta ecuación puede escribirse como sigue

$$LA^\mu = \Lambda_{\mu\nu}\lambda_\nu, \quad (\text{A.3})$$

donde L es el operador de Liouville, que genera la dinámica hamiltoniana original del sistema, y se ha introducido la matriz de corchetes de Poisson $\{A^\mu, A^\nu\}$, esto es,

$$\Lambda_{\mu\nu} \equiv \left[\frac{\partial A^\mu}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial A^\nu}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial A^\mu}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial A^\nu}{\partial \mathbf{q}_i} \right]. \quad (\text{A.4})$$

La Ec. (A.3) puede, en principio, resolverse para obtener los multiplicadores de Lagrange

$$\lambda_\nu = \Lambda_{\mu\nu}^{-1} LA^\mu \quad (\text{A.5})$$

Si multiplicamos la Ec. (A.3) por λ_μ , y sumamos sobre el índice μ , obtenemos la siguiente relación

$$\lambda_\mu \left[\frac{\partial A^\mu}{\partial \mathbf{q}_i} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial A^\mu}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} \right] = \lambda_\mu LA^\mu = 0. \quad (\text{A.6})$$

Esta ecuación sirve para demostrar que el Hamiltoniano es un invariante dinámico de la dinámica restringida (A.1):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} H(q(t), p(t)) &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{p}_i \\ &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} \left[\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} - \lambda_\mu \frac{\partial A^\mu}{\partial \mathbf{p}_i} \right] - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \left[\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} - \lambda_\mu \frac{\partial A^\mu}{\partial \mathbf{q}_i} \right] = 0. \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Por supuesto, el procedimiento anterior para obtener los multiplicadores de Lagrange requiere que la matriz Λ^{-1} exista. Un caso particular donde, claramente, no existe esta matriz es aquel en que las variables de grano grueso $\mathbf{A}(\mathbf{z})$ dependen únicamente de las posiciones o de los momentos. Nótese que en este caso —en que $\mathbf{A}(\mathbf{z})$ sólo depende de las posiciones o de los momentos— se obtiene que $L\mathbf{A}(\mathbf{Z}(t)) = 0$, es decir, la función del espacio de fases $L\mathbf{A}(\mathbf{z})$ evaluada en la solución de la dinámica restringida se anula idénticamente. En términos matemáticos, tenemos que $\exp\{\mathcal{R}t\}L\mathbf{A}(\mathbf{z}) = 0$. Pero esto implica que la matriz de memoria dada en la Ec. (4.21) no está bien definida. La conclusión es que la presente dinámica restringida puede utilizarse únicamente en el caso en que las variables de grano grueso dependan tanto de las posiciones como de los momentos, y la matriz de Poisson Λ sea invertible.

Apéndice B

Las fuerzas estocásticas en el modelo DPD

En este apéndice se muestra cómo formular las fuerzas estocásticas en el modelo DPD. En lugar de calcular la raíz cuadrada, en sentido matricial, de la matriz de fricción $\gamma_{\mu\nu}$, proponemos una fuerza estocástica y demostramos que su varianza tiene la estructura de la matriz de fricción en la Ec.(5.17). La fuerza estocástica elegida es $\tilde{\mathbf{F}}_\mu = \sum_\nu \tilde{\mathbf{F}}_{\mu\nu}$, donde la fuerza estocástica a pares es

$$\tilde{\mathbf{F}}_{\mu\nu} dt = (2k_B T)^{1/2} \left(\tilde{A}(r_{\mu\nu}) d\overline{W}_{\mu\nu}^S + \frac{1}{3} \tilde{B}(r_{\mu\nu}) \text{tr}[dW_{\mu\nu}^S] \mathbf{1} \right) \cdot \mathbf{e}_{\mu\nu} \quad (\text{B.1})$$

donde

$$d\overline{W}_{\mu\nu}^{S\alpha\beta} = \frac{1}{2} [dW_{\mu\nu}^{\alpha\beta} + dW_{\mu\nu}^{\beta\alpha}] - \frac{1}{3} \text{tr}[dW_{\mu\nu}] \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{B.2})$$

Aquí, $dW_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$ es una matriz de incrementos independientes del proceso de Wiener con las simetrías

$$dW_{\mu\nu}^{\alpha\beta} = dW_{\nu\mu}^{\alpha\beta} \quad (\text{B.3})$$

Nótese que $\tilde{\mathbf{F}}_{\mu\nu} = -\tilde{\mathbf{F}}_{\nu\mu}$, lo que asegura la conservación del momento total. La matriz $dW_{\mu\nu}^{\alpha\beta}$ satisface la regla de Ito

$$dW_{\mu\mu'}^{\alpha\alpha'} dW_{\nu\nu'}^{\beta\beta'} = (\delta_{\mu\nu} \delta_{\mu'\nu'} + \delta_{\mu\nu'} \delta_{\nu\mu'}) \delta_{\alpha\beta} \delta_{\alpha'\beta'} dt \quad (\text{B.4})$$

De esta ecuación se obtienen fácilmente las siguientes identidades

$$\begin{aligned}
tr[dW_{\mu\mu'}]tr[dW_{\nu\nu'}] &= 3(\delta_{\mu\nu}\delta_{\mu'\nu'} + \delta_{\mu\nu'}\delta_{\nu\mu'}) dt, \\
d\bar{W}_{\mu\mu'}^{S_{\alpha\alpha'}} d\bar{W}_{\nu\nu'}^{S_{\beta\beta'}} &= (\delta_{\mu\nu}\delta_{\mu'\nu'} + \delta_{\mu\nu'}\delta_{\nu\mu'}) \left[\frac{1}{2}(\delta_{\alpha\beta}\delta_{\alpha'\beta'} + \delta_{\alpha\beta'}\delta_{\alpha'\beta}) - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{\beta\beta'} \right] dt, \\
tr[dW_{\mu\mu'}]d\bar{W}_{\nu\nu'}^S &= 0.
\end{aligned} \tag{B.5}$$

Con la ayuda de las identidades anteriores se demuestra que la varianza de las fuerzas estocásticas se escribe

$$\tilde{\mathbf{F}}_{\mu} dt \tilde{\mathbf{F}}_{\nu} dt = 2k_B T (A(r_{\mu\nu}) \mathbf{1} + B(r_{\mu\nu}) \mathbf{e}_{\mu\nu} \mathbf{e}_{\mu\nu}) dt \tag{B.6}$$

siempre y cuando se escoja

$$\begin{aligned}
\tilde{A}(r_{\mu\nu}) &= (2A(r_{\mu\nu}))^{1/2} \\
\tilde{B}(r_{\mu\nu}) &= (3B(r_{\mu\nu}) - A(r_{\mu\nu}))^{1/2}
\end{aligned} \tag{B.7}$$

Vemos, por lo tanto, que la fuerzas estocásticas propuestas cumplen que su varianza tiene la estructura de la matriz de fricción bajo la aproximación a pares (véase la Ec. (5.17)).

Bibliografía

- [1] P. Español. *Statistical mechanics of coarse-graining*, Ed. M. Karttunen, I. Vattulainen and A. Lukkarinen. *Lecture Notes of SoftSimu2002, Lecture Notes in Physics*. Springer-Verlag, 2003.
- [2] *Novel Methods in Soft Matter Simulations*, Ed. M. Karttunen, I. Vattulainen and A. Lukkarinen. *Lecture Notes in Physics, vol 640*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2004.
- [3] Valentina Tozzini. Coarse-grained models for proteins. *Current Opinion in Structural Biology*, 15:144, 2005.
- [4] M. Müller, K. Katsov, and M. Schick. Biological and synthetic membranes: What can be learned from a coarse-grained description? *Phys. Rep.*, 434:113, 2006.
- [5] M. Venturoli, M. M. Sperotto, M. Kranenburg, and B. Smit. Mesoscopic models of biological membranes. *Phys. Rep.*, 437:1, 2006.
- [6] *Coarse-Graining of Condensed Phase and Biomolecular Systems*, Ed. G. Voth. CRC Press, Boca Raton, FL, 2008.
- [7] M. Praprotnik, L. Delle Site, and K. Kremer. Multiscale simulation of soft matter: From scale bridging to adaptive resolution. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 59:545, 2008.
- [8] T. Murtola, A. Bunker, I. Vattulainen, M. Deserno, and M. Karttunen. Multiscale modeling of emergent materials: biological and soft matter. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, page 1869, 2009.
- [9] Mariano Carrión Vázquez. Nanomecánica de proteínas. *Investigación y Ciencia, julio*, 2007.

-
- [10] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, 27:1208, 1957.
- [11] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087, 1953.
- [12] J. A. McCammon, B. R. Gelin, and M. Karplus. Dynamics of folded proteins. *Nature*, 267:585, 1977.
- [13] S. J. Marrink, D. P. Tieleman, and A. E. Mark. Molecular Dynamics Simulation of the Kinetics of Spontaneous Micelle Formation. *J. Phys. Chem. B*, 104:12165, 2000.
- [14] C. D. Bruce, S. Senapati, M. L. Berkowitz, L. Perera, and M. D. E. Forbes. Molecular Dynamics Simulation of Sodium Dodecyl Sulfate Micelle in Water: The Behavior of Water. *J. Phys. Chem. B*, 106:10902, 2002.
- [15] M. Sammalkorpi, M. Karttunen, and M. Haataja. Structural Properties of ionic Detergent Aggregates: A large-Scale Molecular Dynamics Study of Sodium Dodecyl sulfate. *J. Phys. Chem. B*, 111:11722, 2007.
- [16] M. Sammalkorpi, M. Karttunen, and M. Haataja. Micelle Fission through Surface Instability and Formation of an Interdigitating Stalk. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:17977, 2008.
- [17] K. Foteinopoulou, N. Ch. Karayiannis, M. Laso, and Martin Kröger. Structure, Dimensions, and Entanglement Statistics of Long Linear Polyethylene Chains. *J. Phys. Chem. B*, 113:442, 2009.
- [18] I. Carmesin and K. Kremer. The bond fluctuation method: A new effective algorithm for the dynamics of polymers in all spatial dimensions. *Macromolecules*, 21:2819, 1988.

-
- [19] A. Di Cecca and J. J. Freire. Monte Carlo Simulations of Star Polymer Systems with the Bond Fluctuation Model. *Macromolecules*, 35:2851, 2002.
- [20] P. V. K. Pant and D. N. Theodorou. Variable connectivity method for the atomistic monte carlo simulation of polydisperse polymer melts. *Macromolecules*, 28:7224, 1995.
- [21] J. Mackerle. Finite-element analysis and simulation of polymers: A bibliography (1976-1996). *Modelling Simul. Matter. Sci. Eng.*, 5:615, 1997.
- [22] J. Mackerle. Finite element analysis and simulation of polymers - an addendum: a bibliography (1996-2002). *Modelling Simul. Matter. Sci. Eng.*, 11:195, 2003.
- [23] R. L. Henderson. A uniqueness theorem for fluid pair correlation functions. *Phys. Lett.*, 49A:197, 1974.
- [24] A. P. Lyubartsev and A. Laaksonen. Calculation of effective interaction potentials from radial distribution functions: A reverse Monte Carlo approach. *Phys. Rev. E*, 52:3730, 1995.
- [25] A. P. Lyubartsev, P. Karttunen, M. Vattulainen, and A. Laaksonen. On coarse-graining by the inverse monte carlo method: Dissipative particle dynamics simulations made to a precise tool in soft matter modeling. *Soft Materials*, 1:121, 2003.
- [26] T. Murtola, E. Falck, M. Patra, M. Karttunen, and I. Vattulainen. Coarse-grained model for phospholipid/cholesterol bilayer. *J. Chem. Phys.*, 121:9156, 2004.
- [27] H. S. Ashbaugh, H. A. Patel, S. K. Kumar, and S. Garde. Mesoscale model of polymer melt structure: Self-consistent mapping of molecular correlations to coarse-grained potentials. *J. Chem. Phys.*, 122:104908, 2005.
- [28] S. Izvekov, M. Parrinello, C. J. Burnham, and G. A. Voth. Effective force fields for condensed phase systems from ab initio molecular dynamics simulation: A new method for force-matching. *J. Chem. Phys.*, 120:10896, 2004.

-
- [29] S. Izvekov and G. A. Voth. Multiscale coarse graining of liquid-state systems. *J. Chem. Phys.*, 123:134105, 2005.
- [30] S. Izvekov and G. A. Voth. Multiscale Coarse-Graining Methods for Biomolecular Systems. *J. Phys. Chem. B*, 109:2469, 2005.
- [31] S. Izvekov and G. A. Voth. Modeling real dynamics in the coarse-grained representation of condensed phase systems. *J. Chem. Phys.*, 125:151101, 2006.
- [32] P. Lin, S. Izvekov, and G. A. Voth. Multiscale Coarse-Graining of Monosaccharides. *J. Phys. Chem. B*, 111:11566, 2007.
- [33] J. Zhou, I. F. Thorpe, S. Izvekov, and G. A. Voth. Coarse-grained peptide Modeling Using a Systematic Multiscale Approach. *Biophys. J.*, 92:4289, 2007.
- [34] Q. Shi, S. Izvekov, and G. A. Voth. Mixed Atomistic and Coarse-Grained Molecular Dynamics: Simulation of a membrane Bound Ion Channel. *J. Phys. Chem. B*, 110:1545, 2006.
- [35] W. G. Noid, J.-W. Chu, G. S. Ayton, V. Krishna, S. Izvekov, G. A. Voth, A. Das, and H. C. Andersen. The multiscale coarse-graining method. I. A rigorous bridge between atomistic and coarse-grained models. *J. Chem. Phys.*, 128:244114, 2008.
- [36] J.-P. Hansen and I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, London, 1986.
- [37] W. G. Noid, J.-W. Chu, G. S. Ayton, and G. A. Voth. Multiscale Coarse-Graining and Structural Correlations: Connection to Liquid-State Theory. *J. Chem. Phys. B*, 111:4116, 2007.
- [38] S. J. Marrink, A. H. de Vries, and A. E. Mark. Coarse Grained Model for Semi-quantitative Lipid Simulations. *J. Phys. Chem. B*, 108:750, 2004.
- [39] S. J. Marrink, H. J. Risselada, S. Yefimov, D. P. Tieleman, and A. H. de Vries. The MARTINI Force Field: Coarse Grained Model for Biomolecular Simulations. *J. Phys. Chem. B*, 111:7812, 2007.

-
- [40] L. Monticelli, S. K. Kandasamy, X. Periole, R. G. Larson, D. P. Tieleman, and S. J. Marrink. The MARTINI Coarse-Graining Force Field: Extension to Proteins. *J. Chem. Theory Comput.*, 4:819, 2008.
- [41] S. J. Marrink, H. J. Risselada, and A. E. Mark. Simulation of gel phase formation and melting in lipid bilayers using a coarse grained models. *Chem. Phys. Lipids*, 135:223, 2005.
- [42] G. A. Bird. *Molecular Gas Dynamics*. Clarendon, Oxford, 1976.
- [43] G. A. Bird. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Clarendon, Oxford, 1994.
- [44] A. Malevanets and R. Kapral. Mesoscopic model for solvent dynamics. *J. Chem. Phys.*, 110:8605, 1999.
- [45] A. Malevanets and R. Kapral. Solute molecular dynamics in a mesoscale solvent. *J. Chem. Phys.*, 112:7260, 2000.
- [46] E. Tüzel, M. Strauss, T. Ihle, and D. M. Kroll. Transport coefficient for stochastic rotation dynamics in three dimension. *Phys. Rev. E*, 68:036701, 2003.
- [47] T. Ihle and D. M. Kroll. Stochastic rotation dynamics. I. Formalism, Galilean invariance, and Green-Kubo relations. *Phys. Rev. E*, 67:066705, 2003.
- [48] N. Kikuchi, C. M. Pooley, J. F. Ryder, and J. M. Yeomans. Transport coefficients of a mesoscopic fluid dynamics model. *J. Chem. Phys.*, 119:6388, 2003.
- [49] T. Ihle and D. M. Kroll. Stochastic rotation dynamics. I. Transport coefficients, numerics, and long-time tails. *Phys. Rev. E*, 67:066706, 2003.
- [50] A. Malevanets and J. M. Yeomans. Dynamics of short polymer chains in solution. *Europhys. Lett.*, 52:231, 2000.
- [51] K. Mussawisade, M. Ripoll, R. G. Winkler, and G. Gompper. Dynamics of polymers in a particle-based mesoscopic solvent. *J. Chem. Phys.*, 123:144905, 2005.

-
- [52] M. Ripoll, K. Mussawisade, R. G. Winkler, and G. Gompper. Low -Reynolds-number hydrodynamics of complex fluids by multiparticle-collision-dynamics. *Europhys. Lett.*, 68:106, 2004.
- [53] M. Ripoll, R. G. Winkler, and G. Gompper. Star Polymers in Shear Flow. *Phys. Rev. Lett.*, 96:188302, 2006.
- [54] P. J. Hoogerbrugge and J. M. V. A. Koelman. Simulating Microscopic Hydrodynamics Phenomena with Dissipative Particle Dynamics. *Europhys. Lett.*, 19:155, 1992.
- [55] U. Frisch, B. Hassalacher, and Y. Pomeau. Lattice-Gas Automata for the Navier-Stokes Equation. *Phys. Rev. Lett.*, 56:1505, 1986.
- [56] P. Español and P. B. Warren. Statistical mechanics of Dissipative Particle Dynamics,. *Europhys. Lett.*, 30:191, 1995.
- [57] P. Español. Hydrodynamics from dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, 52:1734, 1995.
- [58] Y. Kong, C. W. Manke, W. G. Madden, and A. G. Schlijper. Modeling the rheology of polymer solutions by Dissipative Particle Dynamics. *Tribol. Lett.*, 3:133, 1997.
- [59] P. Nikunen, I. Vattulainen, and M. Karttunen. Reptational dynamics in dissipative particle dynamics simulations of polymer melts. *Physical Review E*, 75:036713, 2007.
- [60] V. Symeonidis, G. E. Karniadakis, and B. Caswell. Dissipative Particle Dynamics Simulations of Polymer Chains: Scaling Laws and Shearing Response Compared to DNA Experiments. *Phys. Rev. Lett.*, 95:076001, 2005.
- [61] W. Jiang, J. Huang, Y. Wang, and M. Laradji. Hydrodynamic interaction in polymer solutions simulated with dissipative particle dynamics. *J. Chem. Phys.*, 126:044901, 2007.
- [62] X. Fan, N. Phan-Thien, and T. Y. Ng. Microchannel flow of a macromolecular suspension. *Phys. Fluids*, 15:11, 2003.

- [63] X. Fan, N. Phan-Thien, S. Chen, X. Wu, and T. Y. Ng. Simulation flow of DNA suspension using Dissipative Particle Dynamics. *Phys. Fluids*, 18:063102, 2006.
- [64] R. D. Groot. Mesoscopic Simulation of Polymaer - Surfactant Agragation. *Langmuir*, 16:7493, 2000.
- [65] J. C. Shillcock and R. Lipowsky. *Dissipative Particle Dynamics Simulations of Planar Amphiphilic Bilayers, in NIC Symposium 2001, Proceedings, Ed. G. Rollnik and D. Wolf, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, 2002, vol 9 of NIC Series, pp. 407-417.*
- [66] M. Laradji and M. J. A. Hore. Nanospheres in phase-separating multicomponent fluids: A three-dimensional dissipative particle dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, 121:10641, 2004.
- [67] J. C. Shillcock and R. Lipowsky. Tension-induced fusion bilayer membranes and vesicles. *Nat. Mater.*, 4:225, 2005.
- [68] J. C. Shillcock and R. Lipowsky. The computational route from bilayer membranes to vesicles fusion. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18:S1191, 2006.
- [69] M. Ripoll, M. H. Ernst, and P. Español. Large scale and mesoscopic hydrodynamics for dissipative particle dynamics. *J. Chem. Phys.*, 115:7271, 2001.
- [70] P. Español and M. Revenga. Smoothed dissipative particle dynamics. *Phys. Rev. E*, 67:026705, 2003.
- [71] M. Grmela and H. C. Öttinger. Dynamics and thermodynamics of complex fluids. I. Development of a general formalism. *Phys. Rev. E*, 56:6620, 1997.
- [72] H. C. Öttinger and M. Grmela. Dynamics and thermodynamics of complex fluids. II. Illustrations of a general formalism. *Phys. Rev. E*, 56:6633, 1997.
- [73] L. B. Lucy. A Numerical Approach to Testing the Fission Hypothesis. *The Astronomical Journal*, 82:1013, 1977.

-
- [74] J. J. Monaghan. Smoothed Particle Hydrodynamics. *Annual review of Astronomy and Astrophysics*, 30:543, 1992.
- [75] F.J. Higuera, S. Succi, and R. Benzi. Boltzmann approach to lattice gas simulations. *Europhys. Lett.*, 9:345, 1989.
- [76] Y. H. Qian, D. d’Humières, and P. Lallemand. Lattice BGK models for Navier-Stokes equation. *Europhys. Lett.*, 17:479, 1992.
- [77] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Fluid Mechanics*. Pergamon Press, 1959.
- [78] A. J. C. Ladd. Short-time motion of colloidal particles-Numerical-Simulation via fluctuating lattice-Boltzmann equation. *Phys. Rev. Lett.*, 70:1339, 1993.
- [79] A. J. C. Ladd. Numerical Simulation of particulate suspension via a discretized Boltzmann-equation. 1. Theoretical foundation. *J. Fluid Mech.*, 271:285, 1994.
- [80] A. J. C. Ladd. Numerical Simulation of particulate suspension via a discretized boltzmann-equation. 2. Numerical results. *J. Fluid Mech.*, 271:311, 1994.
- [81] I. Pagonabarraga. *Lattice Boltzmann Modeling of Complex Fluids: Colloidal Suspension and Fluid Mixtures. Lecture Notes in Physics. Novel Methods in Soft Matter Simulations*. Springer, Berlin, 2004.
- [82] P. Ahlrichs and B. Dünweg. Simulation of a single polymer chain in solution by combining lattice Boltzmann and molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, 111:8225, 1999.
- [83] O. Berk Usta, A. J. C. Ladd, and J. E. Butler. Lattice-Boltzmann simulations of the dynamics of polymer solutions in periodic and confined geometries. *J. Chem. Phys.*, 122:094902, 2005.
- [84] B. Dünweg, U. D. Schiller, and A. J. C. Ladd. Statistical mechanics of the fluctuating lattice Boltzmann equation. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 76:036704, 2007.

-
- [85] M. Laso and H. C. Öttinger. Calculation of viscoelastic flow using molecular models - the CONNFESSIT approach. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 47:1, 1993.
- [86] E. Vanden-Eijnden. Numerical techniques for multi-scale dynamical systems with stochastic effects. *Commun. Math. Sci.*, 1:385, 2003.
- [87] W. E. and B. Engquist. The heterogeneous multiscale methods. *Commun. Math. Sci.*, 1:87, 2003.
- [88] W. E., B. Engquist, X. Li, W. Ren, and E. Vanden-Eijnden. Heterogeneous Multiscale: A Review. *Commun. Comput. Phys.*, 2:367, 2007.
- [89] John G. Kirkwood. The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes I. General Theory. *J. Chem. Phys.*, 14:180, 1946.
- [90] P. Español and I. Zúñiga. Force Autocorrelation Function in Brownian Motion Theory. *J. Chem. Phys.*, 98:574, 1993.
- [91] R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, and N. Saito. *Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Springer, Berlin, 1991.
- [92] H. Grabert. *Projection Operator Techniques in Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Springer Verlag, Berlin, 1982.
- [93] M. S. Green. Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. *J. Chem. Phys.*, 20:1281, 1952.
- [94] R. Kubo. Statistical-Mechanics theory of irreversible processes. 1. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 12:570, 1957.
- [95] S. Nakajima. On quantum theory of transport phenomena steady diffusion. *Prog. Theor. Phys.*, 20:948, 1958.
- [96] H. Mori. Transport collective motion and Brownian motion. *Prog. Theor. Phys.*, 33:423, 1965.

-
- [97] R. Zwanzig. Memory Effects in irreversible thermodynamics. *Phys. Rev.*, 124:983, 1961.
- [98] J. McLennan. The formal statistical theory of transport processes. *Adv. Chem. Phys.*, 5:261, 1963.
- [99] B. Robertson. Equations of motion in nonequilibrium statistical mechanics. *Phys. Rev. E*, 144:151, 1966.
- [100] H. Grabert. Fluctuations in non-linear Markovian systems. *Z. Physik B*, 34:107, 1979.
- [101] P. Español and H. C. Öttinger. On the Interpretation of Random Forces Derived with Projection Operators. *Zeitschrift für Physik B*, 90:377, 1993.
- [102] A. J. Chorin, O. C. Hald, and R. Kupferman. Optimal prediction and the Mori-Zwanzig representation of irreversible processes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 97:2968, 2000.
- [103] P. Español. Dissipative particle dynamics for a harmonic chain: A first-principles derivation. *Phys. Rev. E*, 53:1572, 1996.
- [104] D. Cubero and S. N. Yaliraki. Inhomogeneous multiscale dynamics in harmonic lattices. *J. Chem. Phys.*, 122:034108, 2005.
- [105] D. Cubero and S. N. Yaliraki. Formal derivation of dissipative particle dynamics from first principles. *Phys. Rev. E*, 72:032101, 2005.
- [106] C. Hijón, M. Serrano, and P. Español. Markovian approximation in a coarse-grained description of atomic systems. *J. Chem. Phys.*, 125:204101, 2006.
- [107] K. Kremer and F. S. Grest. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, 92:5057, 1990.
- [108] M. Kröger and S. Hess. Rheological evidence for a dynamical crossover in polymer melts via nonequilibrium molecular dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1128, 2000.

-
- [109] M. Pütz, M. Kremer, and G. S. Grest. What is the entanglement length in a polymer melt? *Europhys. Lett.*, 49:735, 2000.
- [110] D. Cubero. Comment on "Markovian approximation in a coarse-grained description of atomic systems" [J. Chem. Phys. 125, 204101 (2006)]. *J. Chem. Phys.*, 128:147101, 2008.
- [111] C. Hijon, M. Serrano, and P. Español. Response to "Comment on 'Markovian approximation in a coarse-grained description of atomic systems'" [J. Chem. Phys. 128, 147101 (2008)]. *J. Chem. Phys.*, 128:147102, 2008.
- [112] H. C. Öttinger. *Beyond Equilibrium Thermodynamics*. J. Wiley & Sons, 2005.
- [113] R. B. Bird, C. F. Curtis, R. C. Armstrong, and O. Hassager. *Dynamics of Polymeric Liquids, Vol 2: Kinetic Theory 2nd ed.* Wiley & Sons, New York, 1987.
- [114] P. Español, M. Serrano, and I. Zúñiga. Coarse-graining of a fluid and its relation to dissipative particle dynamics and smoothed particle dynamics. *International Journal of Modern Physics C*, 8:899, 1997.
- [115] C. Hijón, P. Español, E. Vanden-Eijnden, and R. Delgado-Buscalioni. Mori-zwanzig formalism as a practical computational tool (aceptado para su publicación en Faraday Discussion).
- [116] A. J. Majda, I. Timofeyev, and E. Vanden-Eijnden. Stochastic models for selected slow variables in large deterministic systems. *Nonlinearity*, 18:769, 2006.
- [117] G. C. Papanicolaou. Some probabilistic problems and methods in singular perturbations. *Rocky Mountain J. Math.*, 6:653, 1976.
- [118] G. C. Papanicolaou. *Introduction to the asymptotic analysis of stochastic equations. Modern modeling of continuum phenomena. (Ninth Summer Sem. Appl. Math., Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, 1975). (Lectures in Applied Mathematics, Vol 16).* (Providence, RI: American Mathematical Society), 1977.

-
- [119] L. Maragliano and E. Vanden-Eijnden. A temperature accelerated method for sampling free energy and determining reaction pathways in rare events simulations. *Chemical Physics Letters*, 426:168, 2006.
- [120] T. Kinjo and S. Hyodo. Equation of motion for coarse-grained simulation based on microscopic description. *Phys. Rev. E*, 75:051109, 2007.
- [121] G. S. Grest, K. Kremer, and T. A. Witten. Structure of many star polymers: a molecular dynamics simulation. *Macromolecules*, 20:1376, 1987.
- [122] C. N. Likos. Effective interactions in soft condensed matter physics. *J. Phys. Rep.*, 348:267, 2001.
- [123] D. Vlassopoulos, G. Fytas, T. Pakula, and J. Roovers. Multiarm star polymers dynamics. *J. Phys. Condens. Matter*, 13:R855, 2001.
- [124] H. Yang and S. T. Lopina. Penicillin V-conjugated PEG-PAMAM star polymer. *J. Biomater. Sci.*, 14:1043, 2003.
- [125] G. S. Grest, L. J. Fetters, J. S. Huang, and D. Richter. Star Polymer: Experiment, Theory and Simulation. *Adv. Chem. Phys.*, 94:67, 1996.
- [126] C. von Ferber, A. Jusufi, C. N. Likos, H. Löwen, and M. Watzlawek. Triplet interactions in star polymer solutions. *The European Physical Journal E*, 2:311, 2000.
- [127] H. C. Öttinger. Systematic coarse graining: "Four lessons and a caveat" from Nonequilibrium Statistical Mechanics. *MRS Bulletin*, 32:936, 2007.
- [128] M. E. Johnson, T. Head-Gordon, and A. Louis. Representability problems for a coarse-grained water potentials. *J. Chem. Phys.*, 126:144509, 2007.
- [129] S. Merabia and I. Pagonabarraga. Density dependent potentials: Structure and thermodynamics. *J. Chem. Phys.*, 127:054903, 2007.
- [130] J. C. Meyer, A. K. Geim, and M. I. Katsnelson et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446:60, 2007.

-
- [131] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 6:183, 2007.
- [132] M. I. Katsnelson. Graphene: carbon in two dimensions. *Mater. Today*, 10:20, 2007.